

# UNTERSUCHUNG SILICIUMHALTIGER ANODEN FÜR DIE ANWENDUNG IN HOCHENERGIE-LITHIUM-IONEN-BATTERIEN

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer  
Doktorin der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Von LINDA-SUSANN LUISE SCHRAMM

Aus CELLE

1. Referent:

PROFESSOR DR. UWE SCHRÖDER

2. Referentin oder Referent:

PROFESSOR DR. GEORG GARNWEITNER

eingereicht am:

10.10.2018

mündliche Prüfung (Disputation) am:

05.02.2019

Druckjahr

2019

# Vorveröffentlichungen der Dissertation

*Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:*

## Tagungsbeiträge

Schramm, L.-S.; Schröder, U; Untersuchung siliciumhaltiger Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (LIB), Poster. Dok-Tag der VW AG; Deutschland, Wolfsburg; 26.11.2016

## Posterbeiträge

Schramm, L.-S.; Giesbers, Susanne; Huslage, J.; Schröder, U.; Investigation of Silicon containing Anodes for high Energy Li-Ion Batteries, Poster. Kraftwerk Batterie; Deutschland, Münster; 26.-17. April 2016.

Schramm, L.-S.; Giesbers, Susanne; Huslage, J.; Schröder, U.; Investigation of Silicon containing Anodes for high Energy Li-Ion Batteries, Poster. AABC, Advanced Automotive Battery Conferences; Deutschland, Mainz; 30.Jan.-02.Feb.2017

Schramm, L.-S.; Schröder, U; Untersuchung siliciumhaltiger Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (LIB), Poster. Dok-Tag der VW AG; Deutschland, Wolfsburg; 2015

Schramm, L.-S.; Schröder, U; Untersuchung siliciumhaltiger Anodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien (LIB), Poster. Dok-Tag der VW AG; Deutschland, Wolfsburg; 26.11.2016

## Erfindungs- und Patentanmeldungen

'Neue Bindersysteme für Silicium-haltige Kompositelektroden für Lithium-Ionen Batterien'

'Präformierte siliziumbasierte negative Elektrode und Verfahren zu ihrer Herstellung'

'Steigerung der Lebensdauer Silicium-haltiger Elektroden durch Partikelbeschichtung mit LIPON'

*Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation  
sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.*



# Danksagung

Ein besonderer Dank gilt Prof. Uwe Schröder!  
Vielen Dank für den fachlichen Rat, die Unterstützung,  
sowie die Zeit, den Austausch und die Rückendeckung!

Dankeschön auch für die Aufnahme in das beste Team:  
„die Chemie stimmt.“ Es hat Spaß gemacht!

Ein großes Dankeschön gilt Julia & Elena - nicht zu  
guter Letzt für die Ablenkung, sondern auch und vor  
allem für das offene Ohr, die Ehrlichkeit sowie die  
Ratschläge in jeglicher Situation.  
Ihr seid die Besten, ihr seid mein Fels!

Ich bedanke mich ganz herzlich bei meinen Eltern. Danke  
dafür, dass ich jeder Zeit auf Euren Rat zählen und mich  
auf Euch verlassen konnte.  
Danke, dass Ihr mich auf meinem Weg unterstützt habt!

Danke, an mein tolles VW-Team für die inspirierenden  
Diskussionen, die Beratung, sowohl für Kritik als auch für das Lob  
sowie die Motivation und den Spaß bei der Arbeit. Vielen Dank für  
die schöne gemeinsame Zeit, die noch weitergeht...  
Vielen lieben Dank vor allem an Dominik für die Korrektur dieser  
Arbeit, den fachlichen Input und die tolle Unterstützung!



**Creativity is intelligence having fun**

---

Albert Einstein

# Zusammenfassung

Die elektrische Reichweite von Hybrid- und rein batteriebetriebenen Fahrzeugen, sowie die Leistung portabler Geräte der Unterhaltungsindustrie, aber auch großer stationärer Energiespeichersysteme sind eng mit der Energiedichte der eingesetzten Lithium-Ionen-Batteriezellen verwoben.

Für die Automobilindustrie ist speziell die volumetrische Energiedichte von Bedeutung, welche neben einer Optimierung des Zelldesigns insbesondere durch Implementierung neuer Aktivmaterialien für die positive Elektrode (Kathode) bzw. die negative Elektrode (Anode) gesteigert werden kann. Mit einer verhältnismäßig niedrigen Lithiierungsspannung vs.  $\text{Li/Li}^+$  und einer gegenüber kommerziell eingesetztem Graphit (C, 372 mAh/g) um den Faktor 10 höheren spezifischen Kapazität, ist Silicium (Si) eine vielversprechende Alternative, um die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batteriezellen deutlich zu steigern.

Die großen Herausforderungen bei der Kommerzialisierung siliciumhaltiger Anoden mit Si-Gewichtsanteilen von über 5 wt% gehen auf die enorme Änderung des Volumens der Si-Partikel um 280 % während der Lithiierung und Delithiierung zurück. Trotz diverser Ansätze, die sich mit der strukturellen und kompositionellen Modifikation des Siliciummaterials selbst, der Optimierung der Elektrodenfertigung und der Elektrolytzusammensetzung beschäftigten, ist über einen Zeitraum von über 20 Jahren kein nennenswerter Durchbruch erzielt worden.

In dieser Arbeit wird ein Grundverständnis für die Abhängigkeit der Lithiierungskinetik und der Lebensdauer von den verschiedenen Materialcharakteristika, vom Si-Gehalt, dem Ausnutzungsgrad des Siliciums und der Flächenkapazität abgeleitet. Ausgehend von diesen Erkenntnissen werden neue Optimierungsansätze erschlossen und deren Effekte auf die Degradation der siliciumhaltigen Anoden untersucht. Es wird ein neuartiges Bindersystem vorgestellt, welches nicht nur die mechanischen Eigenschaften der Elektroden deutlich verbessert, sondern auch die Lebensdauer signifikant erhöht. Das innovative dreidimensionale Bindernetzwerk umschließt die Si-Partikel, reduziert die irreversible Verformung der Elektroden und beeinflusst damit die Performance siliciumhaltiger Anoden positiv. Des Weiteren werden verschiedene Methoden zur Modifikation der Grenzflächeneigenschaften und Generierung einer „artificial SEI“ (Solid Electrolyte Interphase) bewertet. Neben der Untersuchung von Kombinationen vielversprechender Additive wird ein Protokoll für eine vorgeschaltete Formierung entwickelt und Partikel sowie Elektroden mittels ALD-Verfahren beschichtet. Es kann gezeigt werden, dass die Präformierung nicht nur die irreversible Kapazität, sondern auch die Formierungszeit deutlich reduziert, während die ALD-Beschichtung über großes Potential zur Verbesserung der Lebensdauer und der Lithiierungskinetik verfügt und die elementare Wichtigkeit einer stabilen SEI für die andauernde Funktion der Zelle unterstreicht.

# Abstract

The electric driving range of hybrid electric and battery electric vehicles, as well as the performance of consumer electronics and large stationary energy storage devices directly connect to the energy density of the employed lithium (Li)-ion batteries.

For the automotive industry, volumetric energy density in particular is of paramount importance and can be raised by alteration of the cell design and implementation of new active materials into the positive and negative electrode. With a comparably low discharge potential vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  and a 10-fold specific capacity compared to commercially used graphite (C, 372 mAh/g), silicon (Si) is an exceptionally promising candidate to increase the energy density of lithium-ion batteries.

However, major challenges arise when it comes to the commercialization of anodes with Si-contents higher than 5 wt%, all connected to the huge volume expansion of the silicon particles (280 %) during lithiation and delithiation and its detrimental effects on the electrode framework. Despite of various approaches, that were pursued to address this issue, ranging from structural and compositional modification of the silicon material structure itself, to the optimization of the electrode fabrication and the electrolyte composition, a nameable breakthrough has not been achieved, so far.

Within this thesis, a fundamental understanding of the relationship between lithiation kinetics and cycle life is linked to the different material characteristics, the silicon content and the areal electrode capacity. Based on these results, novel optimization approaches are derived and evaluated with regard to the degradation of Si-containing anodes. A new binder system, that greatly improves the mechanical properties of the electrodes and significantly prolongs cycle life, is identified. The innovative three-dimensional binder network enwraps the Si-particles, reduces the irreversible deformation of the electrode and thereby enhances the electrochemical performance of Si-anodes. Furthermore, different methods for interfacial modification and generation of an “artificial SEI” (solid electrolyte interphase) are evaluated. Besides testing of different combinations of promising additives, a preformation protocol is developed, and silicon-particles as well as electrodes are coated by atomic layer deposition (ALD). It is shown that the preformation does not only reduce the irreversible capacity loss, but also the formation time, while ALD-coating technology bears great potential to enhance cycle life and lithiation kinetics, underlining the elemental function of a stable SEI for improved battery performance.

# Inhalt

1. Einleitung .....	- 17 -
1.1. Motivation .....	- 17 -
1.2. Ansätze der Arbeit .....	- 21 -
2. Theorieteil .....	- 23 -
2.1. Die Lithium-Ionen-Batterie – Funktionsweise und Komponenten – .....	- 23 -
2.2. Graphit – Die „state of the art“ negative Elektrode – .....	- 27 -
2.3. Silicium – Das alternative Anodenmaterial – .....	- 30 -
2.3.1. Chemische, elektrochemische und physikalische Eigenschaften des Siliciums .....	- 30 -
2.3.2. Klassifizierung von Siliciummaterialien .....	- 35 -
2.3.3. Stand der Forschung unter industriellem Gesichtspunkt .....	- 35 -
2.4. Binder für siliciumhaltige Anoden .....	- 40 -
2.4.1. Anforderungen an die Binderkomponente .....	- 40 -
2.4.2. Einflussfaktoren des Binders auf die Zyklenstabilität .....	- 40 -
2.4.3. Bindungsmechanismen zwischen Silanol- und Carboxylatgruppen .....	- 41 -
2.4.4. Stand der Forschung zu wässrigen Bindersystemen .....	- 42 -
2.5. Die Solid Electrolyte Interface .....	- 44 -
2.5.1. Formierungsprozess, Zusammensetzung und Aufbau .....	- 45 -
2.5.2. Stand der Forschung zur Solid Electrolyte Interface .....	- 48 -
3. Experimenteller Teil .....	- 51 -
3.1. Pastenprozessierung .....	- 51 -
3.2. Zellbau und Zellöffnung .....	- 52 -
4. Diskussion der Ergebnisse .....	- 53 -
4.1. Untersuchungen auf Partikel-Ebene .....	- 53 -
4.1.1. Einfluss von Partikelgröße und Siliciumdioxidschicht .....	- 53 -
4.1.2. Einfluss der Lagerungsbedingung .....	- 59 -
4.1.3. Fazit .....	- 60 -
4.2. Untersuchungen auf Elektroden-Ebene .....	- 62 -
4.2.1. Einfluss der Prozessierung auf die SiO <sub>2</sub> -Schicht .....	- 62 -
4.2.2. Binderoptimierung – Eine <i>in situ</i> -Netzwerk Generierung .....	- 63 -
4.2.3. Einfluss vom Siliciumgehalt und von der Wahl des Spannungsfensters auf die Zyklenstabilität... -	75 -
4.2.4. Einfluss von C-Rate und Beladung .....	- 84 -

4.2.5.	Einfluss von Leitruß und Verdichtung .....	- 87 -
4.2.6.	Fazit .....	- 90 -
4.3.	Untersuchungen auf Grenzflächen-Ebene .....	- 94 -
4.3.1.	SEI-formende Additive – Eine <i>in situ</i> SEI-Untersuchung .....	- 95 -
4.3.2.	Benetzung ausgewählter Additive .....	- 97 -
4.3.3.	Präformierung – Eine <i>ex situ</i> SEI-Untersuchung .....	- 99 -
4.3.4.	Oberflächenbeschichtung – Partikel vs. Elektrode.....	- 105 -
4.3.5.	Fazit .....	- 112 -
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	- 114 -
6.	Anhang .....	- 117 -
6.1.	Vorversuche .....	- 117 -
6.2.	Gerätespezifikationen .....	- 119 -
6.3.	Stoffspezifikationen.....	- 120 -
6.4.	Prüfpläne .....	- 123 -
6.5.	Auszug aus dem Review .....	- 129 -
7.	Quellenverzeichnis .....	- 131 -

# Verzeichnisse

## Abkürzungsverzeichnis

$a\text{-Li}_x\text{Si}$	Amorphe Silicium-Lithium-Komponente
Al	Aluminium
ALD	Atomic Layer Deposition – Atomlagenabscheidung
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
BEV	Battery Electric Vehicle – Batterie betriebenes Fahrzeug
c-Si	kristallinem Silicium
C	Kohlenstoff, Graphit
CE	Coulombsche Effizienz
CMC	Carboxymethylcellulose
Co	Kobalt
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
CV	Cyclovoltammetrie
DEDOHC	Diethyl-2,5-Dioxahexan-Dicarboxylat
DiFEC	Difluorethylencarbonat
DS	Degree of Substitution - Substitutionsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Dynamische Differenzkalorimetrie
EC	Ethylencarbonat
EDXS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy - Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Electron Energy Lost Spectroscopy Elektronenenergieverlust-Spektroskopischen
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EtOH	Ethanol
FEC	Fluorethylencarbonat
FTIR	Fourier Transformation Infrared Spectroscopy - Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GM15	Graphene Nanoplatelets: Grade H
HEV	Hybrid Electric Vehicle
HF	Flusssäure
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
ICL	Initial Capacity Loss
IEP	Isoelektrischer Punkt
LCO	Lithium-Cobaltoxid Kathode
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiBOB	Lithium-bis(Oxalato)Borat
LiODFB	Lithium-difluoro(Oxalato)Borat
LiF	Lithiumfluorid
Li/Li <sup>+</sup>	Lithium/Lithium-Ionen
Li-GIC	Lithiierte Graphit („lithium-graphite intercalations componente“)
$\text{LiNO}_3$	Lithiumnitrat
$\text{Li}_2\text{O}$	Lithiumoxid

LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorophosphat
LiPON	Lithium Phosphor-Oxynitrid
Li <sub>x</sub> (solv) <sub>y</sub> C <sub>n</sub>	Co-interkaliertem Lösungsmittel
μ	Überspannung
Mn	Mangan
M <sub>w</sub>	Molekulargewicht
Ni	Nickel
NMC	Nickel Mangan Kobaltoxid
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - Magnetische Kernresonanzspektroskopie
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OCV	open cell potential - Offenzellspannung
OH-Gruppen	Hydroxyl-Gruppen
PAA	Polyacrylsäure
PAMA	Poly(Acryl-co-Malein)-Säure
<i>pka</i>	Säurekonstante
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
P-HEV	Plug-in-Hybrid
PF <sub>5</sub>	Phosphorpentafluorid
<i>R</i>	Gaskonstante
R <sub>CT</sub>	Charge Transfer-Widerstand – Durchtritts-Widerstand
R <sub>SEI</sub>	Solid Electrolyte Interface Widerstand
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Scanning Electron Microscopy – Rasterelektronenmikroskopie
Sn	Zinn
Si	Silicium
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid
SiO <sub>x</sub>	Suboxide
SP65	Super P 65
SoC	state of Charge
SoH	State of Health
T	Temperatur
TEM	Transmission Electron Microscopy - Transmissionselektronenmikroskopie
TMVS	Tris(2-Methoxyethoxy)-Vinylsilan
U	Zellspannung
VC	Vinylcarbonat
VGCFs	Vapor-Grown Carbon Nanofibers
%wt	Gewichtsprozent
X <sub>90</sub>	Partikeldurchmesser von 90% der Gesamtpartikel
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray Diffraction – Röntgenbeugung

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Veranschaulichung des weltweiten Markts für elektrifizierte Fahrzeuge am Beispiel von P-HEV und BEV-Fahrzeugen.....	19 -
Abbildung 2: Marktanteile verschiedener Antriebstechniken im Jahr 2016 nach Regionen. HEV (links), BEV (Mitte) und PHEV (rechts). Die weltweite Ausrichtung der Elektromobilität wird deutlich.....	19 -
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Herausforderungen bei der Implementierung siliciumhaltiger Anoden, Lösungsansätze und Vorgehensweise dieser Arbeit.....	22 -
Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer LIB mit Veranschaulichung des „rocking-chair“-Prinzips.....	24 -
Abbildung 5: Schematischer Aufbau der dynamischen Doppelschicht mit den dazugehörigen Potentialen zur Beschreibung des Stern-Modells.....	24 -
Abbildung 6: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Zustände einer LIB unter Berücksichtigung des kinetischen Aspekts bzw. der Theorie des aktivierten Komplexes (oben). Stromloser Zustand (links) und Zustand unter Stromfluss (rechts), veranschaulicht anhand der Arbeitselektrode (unten).....	25 -
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Struktur und des Aufbaus von nichtlithiiertem Graphit (a) und lithiiertem Graphit (b).....	28 -
Abbildung 8: Elektrochemie von Graphit bzw. lithiierten Graphit-Komponenten in Korrelation mit dem Lithiierungsgrad.....	28 -
Abbildung 9: Kristallstruktur von $\alpha$ -Silicium.....	30 -
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf den Lithiierungsprozess. ....	31 -
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Lithiierung einer Silicium-Anode anhand des Spannungsverlaufs bei Raumtemperatur (durchgezogene Linie) und bei 450 °C in Korrelation mit TEM-Aufnahmen, um die Amorphisierung des kristallinen Silicium(c-Si)-Partikels während des Prozesses aufzuzeigen.....	32 -
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die Volumenausdehnung (a) und Zusammenhang zwischen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften einer siliciumhaltigen Elektrode (b).....	33 -
Abbildung 13: Darstellung der bevorzugten Ausdehnung von c-Si in $\langle 110 \rangle$ während der Lithiierung.....	34 -
Abbildung 14: Schematische Gegenüberstellung von gravimetrischer und volumetrischer Kapazität im vollständig lithiierten Zustand verschiedener Anodenmaterialien, um die Unterschiede der Materialien untereinander und den Einfluss der Volumenausdehnung auf die volumetrische Kapazität deutlich zu machen. Volumetrische Kapazität (a) und gravimetrische Kapazität (b).....	36 -
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Forschungsstands zur Veranschaulichung der Herausforderungen, welche bei der Implementierung siliciumhaltiger Anoden in LIB auftreten. In Abhängigkeit von Ausgangsmaterial, Elektrode und Zelle sind Ansätze (links) und Einflussfaktoren (rechts) gezeigt. ....	36 -
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Bindercharakteristika und deren Einfluss auf verschiedene Zellparameter (oben) und die entsprechende Korrelation (unten). ....	41 -
Abbildung 17: Gegenüberstellung wasserbasierter Bindersysteme im Vergleich zu kommerziell eingesetztem PVDF in Hinblick auf relevante Eigenschaften bzw. Anforderungen für siliciumhaltige Elektroden. ....	43 -
Abbildung 18: Einflussfaktoren auf die Reduktionsspannung, die Stromdichte sowie die Aktivierungsenergie und damit auf die Beschaffenheit der SEI (in Blau sind die Einflüsse des Aktivmaterials und in Rot die des Elektrolyten gezeigt)....	45 -
Abbildung 19: Schematischer Aufbau und Zusammensetzung der SEI sowie die Darstellung verschiedener Materialcharakteristika der einzelnen Bestandteile im Vergleich.....	46 -
Abbildung 20: Eigenschaften einer idealen SEI in Hinblick auf die Spezifikationen einer LIB.....	49 -
Abbildung 21: Einzelne Bestandteile einer Coin-Zelle. ....	52 -
Abbildung 22: Zusammenfassung der Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und der dazu genutzten analytischen Methoden auf Partikel-Ebene.....	53 -
Abbildung 23: Vergleich von TEM-Aufnahmen und elektronendiffraktometrische Messungen zur Bestimmung der Partikelgröße, Kristallinität und $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke. (a) Material A; (b) Material B; (c) Material C. ....	54 -



Abbildung 24: Darstellung der irreversiblen Kapazität während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Partikelgröße. (Prüfplan s.: 6.5) .....	- 55 -
Abbildung 25: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der Partikelgröße (oben); Prozentualer Anteil der constant current-Kapazität an der Gesamtkapazität zur Untersuchung des Innenwiderstandsanstiegs (unten). (Prüfplan s.: 6.5) .....	- 56 -
Abbildung 26: REM-Querschnitte von Material A (a);(b) und Material C (c); (d) im Vergleich – jeweils im ungealterten (a) bzw. (b) und im gealterten Zustand (c) bzw. (d).....	- 57 -
Abbildung 27: Nyquist-Plot der elektrochemischen Impedanzmessungen während der Zyklisierung – Material C (Prüfplan s.: 6.5) .....	- 58 -
Abbildung 28: (a) Darstellung verschiedener Widerstände in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für Material A, (b) Auftragung der prozentualen Entwicklung von RCT für Material A und C. ....	- 58 -
Abbildung 29: TEM und EFTEM-Aufnahmen der verschiedenen Lagerungsbedingungen – von links nach rechts: Lieferzustand, unter inerten Bedingungen 0,25 a; unter Atmosphäre 0,5 a; unter inerten Bedingungen 0,5 a; unter Atmosphäre 1a. Legende der EFTEM-Aufnahmen (unten): grün: Silicium, blau: Sauerstoff; Oben: TEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 200 nm, Mitte: TEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 20 nm; Unten EFTEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 50 nm. ....	- 59 -
Abbildung 30: Zusammenfassung von Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und verwendeter analytischer Methoden auf Elektroden-Ebene.....	- 62 -
Abbildung 31: TEM-Aufnahmen von Siliciumpartikeln im unbehandelten Zustand, nach Prozessierung und im ausgeheizten Zustand zur Beurteilung der Alterung in Abhängigkeit von der Elektrodenherstellung – Material A.....	- 63 -
Abbildung 32: Strukturformeln der einzelnen Binderkomponenten von links nach rechts: CMC, PAA, PAMA. ....	- 64 -
Abbildung 33: Darstellung des Ansatzes des dreidimensionalen Bindernetzwerks mit eingebettetem Siliciumpartikel. FIB- Aufnahme in Kooperation mit der Hochschule Aalen (links). Postuliertes Bindersystem (rechts). ....	- 64 -
Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Elektroden mit verschiedenen Bindern zur Bewertung der Prozessierung in Abhängigkeit von den verschiedenen Bindern. Von links nach rechts: CMC, CMCPAA, CMCPAAPAMA. ....	- 65 -
Abbildung 35: Verlauf eines Cyclovoltammogramms vom ersten bis zum dritten Zyklus zur Beurteilung der elektrochemischen Stabilität (a), Verlauf eines Dilatogramms unter OCV-Bedingungen zur Einschätzung der chemischen Reaktivität (b). (Prüfplan s.: 6.5) .....	- 65 -
Abbildung 36: Schrittweise Verbesserung der Zyklenstabilität durch die Binderoptimierung (a) und Steigerung der C- Ratenstabilität (b). (Prüfplan s.: 6.5) .....	- 66 -
Abbildung 37: dQ/dV-Plot der Elektroden verschiedener Binder zur Untersuchung der SEI (a). Spannungs-Kapazitätsspot während des ersten Zyklus in Abhängigkeit der Binder (b).....	- 67 -
Abbildung 38: Dilatogramm zur Korrelation von Kapazität und relativer sowie absoluter Ausdehnung und Erholung der Elektroden (a), prozentuale irreversible Verformung der Elektroden in Abhängigkeit von den Zyklen (b).....	- 69 -
Abbildung 39: Haftmessung als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit den Bindern 1 bis 3. ....	- 69 -
Abbildung 40: Zyklenstabilität (a) und C-Ratentest (b) zur Untersuchung des Einflusses von pH-Wert, Ausheiztemperatur und Molekulargewicht auf die elektrochemische Performance. ....	- 70 -
Abbildung 41: Dilatogramm zur Korrelation von Kapazität und relativer sowie absoluter Ausdehnung und Erholung der Elektrode (a), prozentuale irreversible Verformung der Elektrode in Abhängigkeit von den Zyklen (b). ....	- 72 -
Abbildung 42: DSC-Kurven der verschiedenen Binderkomponenten zur Untersuchung des Temperaturverhaltens.....	- 73 -
Abbildung 43: Quantitative Gegenüberstellung der EDX-Signale von Aktivmaterial- und SEI-Komponenten zur Untersuchung des Einflusses des pH-Werts auf die SEI-Zusammensetzung.....	- 73 -
Abbildung 44: Dilatogramm in Abhängigkeit vom pH-Wert (a); Darstellung der irreversiblen Verformung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl auf Basis von REM-Querschnitten in Korrelation mit der Ausheiztemperatur und dem pH-Wert der Paste (b).....	- 74 -
Abbildung 45: Haftmessung als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden unterschiedlicher Ausheiztemperatur (orange), Molekulargewicht (blau-grün), pH-Wert (blau-grau). ....	- 75 -
Abbildung 46: Cyclovoltammogramm einer Graphit- (schwarz) und einer siliciumhaltigen (hellblau) Elektrode mit jeweils 80 wt% Aktivmaterial (a) und Korrelation zwischen einem Spannungs-Kapazitäts- und einem dQ/dV-Plot einer siliciumhaltigen Elektrode (b) – (Prüfplan s.: 6.5).....	- 76 -

Abbildung 47: Strom-Spannungsplot zur Bestimmung der mittlere Spannung in Abhängigkeit des Siliciumgehalts (nach Formierung des ersten C/3-Zyklus und Zyklenstabilität in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt bei vergleichbarer Flächenkapazität(a). Darstellung der linearen Abhängigkeit der mittleren Entladespannung vom Siliciumgehalt (b). (Prüfplan s.: 6.5)).....	- 77 -
Abbildung 48: Darstellung des Zusammenhangs zwischen mittlerer Spannung in Vollzellen und der Energiedichte unter der Annahme von 30% Porosität in der Anode, einer Beladung von 4,5 mAh/cm <sup>2</sup> in Kombination mit einer NMC-622-Kathode mit einer Porosität von 30% und einer Beladung von 3,6 mAh/cm <sup>2</sup> .....	- 77 -
Abbildung 49: Zyklenstabilität (a) und QIR (b) in Abhängigkeit vom Silicium-Massenanteil (Prüfplan s.: 6.5).....	- 78 -
Abbildung 50: Darstellung des Spannungsabfalls innerhalb einer 10minütigen Pause bei Offener Klemmspannung nach der Delithierung bei einer Rate von C/3 bzw. C/20 bis zu einer Spannung von 0,9 V vs. Li/Li <sup>+</sup> (a) und unter CCCV bei einer Rate von C/3 bzw. C/20 bis 25 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> (b). .....	- 79 -
Abbildung 51: Dilatometrische Messung (a) und CV (b) einer siliciumhaltigen Elektrode mit 20 wt% Si zur Korrelation der mechanischen Beanspruchung mit der Spannung und der reversiblen Kapazität - (Prüfplan s.: 6.5).....	- 80 -
Abbildung 52: Vergleich der ersten Lithierungskapazität und der Coulombschen Effizienz bei Formierung (C/10) und Zyklierung (C/3) in Abhängigkeit von der unteren Abschaltspannung (a). Zyklenstabilität und prozentualer Unterschied der Lithierungskapazität bezogen auf die Kapazität bei 5 mV zur Untersuchung des Kompromisses zwischen Kapazitätsgewinn und verstärkter Alterung in Abhängigkeit von der unteren Spannungsgrenze (b) - (Prüfplan s.: 6.5). .....	- 81 -
Abbildung 53: Vergleich der ersten Lithierungskapazität bei Formierung (C/10) und Zyklierung (C/3) in Abhängigkeit von der oberen Abschaltspannung (a). Zyklenstabilität und prozentualer Unterschied der Delithierungskapazität bezogen auf die Kapazität bei einer Abschaltspannung von 1,5 V zur Untersuchung des Kompromisses zwischen Kapazitätsgewinn und verstärkter Alterung in Abhängigkeit von der unteren Spannungsgrenze (b); (Prüfplan s.: 6.5). .....	- 82 -
Abbildung 54: Zyklenstabilität und prozentualer Unterschied der Delithierungskapazität für die verschiedenen Spannungsgrenzen, jeweils bezogen auf die Kapazität bei 5 mV und 1,5 V zur Untersuchung des Einflusses eines Aktivierungszyklus - (Prüfplan s.: 6.5). .....	- 83 -
Abbildung 55: Vergleich der mittleren Spannung in Si/Li-Halbzellen als Funktion des Spannungsfensters und in Abhängigkeit von der C-Rate. ....	- 84 -
Abbildung 56: Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der C-Rate (1C vs. C/3) für eine dicke Elektrode mit einer Beladung von 4,0 mAh/cm <sup>2</sup> - (Prüfplan s.: 6.5). ....	- 85 -
Abbildung 57: Zyklenverhalten verschieden stark beladener Elektroden und prozentualer Anteil der CC-Kapazität an der Gesamtkapazität zur Untersuchung des kinetischen Einflusses (a), Anzahl der Zyklen bis das „end of life“- Kriterium erreicht wurde und Punkt, ab dem die CV-Kapazität überwiegend zur Gesamtkapazität beiträgt in Abhängigkeit von der Beladung (b) - (Prüfplan s.: 6.5). ....	- 86 -
Abbildung 58: Haftfestigkeit (links) und Abrissgrad (rechts) als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit Beladungen von 1,5 mAh/cm <sup>2</sup> (dünn) und 4,0 mAh/cm <sup>2</sup> (dick). ....	- 87 -
Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Elektroden mit verschiedenen Leitadditiven: GM15 (a); SP 65 (b); SP 65 – kalandriert (c) zur Untersuchung der Dispersion der verschiedenen Elektrodenkomponenten. ....	- 87 -
Abbildung 60: Zyklen- und Ratenverhalten von Zellen mit den Leitrußen GM15 und SP 65 während der Formierung (a) und während der Zyklierung (b) - (Prüfplan s.: 6.5). ....	- 88 -
Abbildung 61: Zyklen- und Ratenverhalten von Elektroden mit verschiedenen Verdichtungen – 1,21 mg/cm <sup>3</sup> vs. 0,85 g/cm <sup>3</sup> bzw. 36 % vs. 60 % – während der Formierung (a) und während der Zyklierung (b) - (Prüfplan s.: 6.5). ....	- 89 -
Abbildung 62: Haftfestigkeit (a) und Abrissgrad (b) als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit einer Verdichtung von 1,21 g/cm <sup>3</sup> und 0,85 g/cm <sup>3</sup> . ....	- 90 -
Abbildung 63: Schematische Darstellung der Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und analytische Methoden auf Grenzflächen-Ebene. ....	- 94 -
Abbildung 64: Zyklenverhalten einer siliciumhaltigen Elektrode bei Verwendung verschiedener SEI-Additive, um deren Einfluss auf die SEI-Beschaffenheit und damit auf die Zyklenstabilität hin zu untersuchen (a). dQ/dV-Plot der untersuchten SEI-formenden Additive, um die Reduktionsspannung unter den bei der Formierung geltenden Bedingungen und der genutzten Elektrodenzusammensetzung zu ermitteln (b und c) - (Prüfplan s.: 6.5). ....	- 96 -

Abbildung 65: Zyklenverhalten der benetzten (TMVS und FEC) sowie unbenetzten Elektroden im Vergleich (a), entsprechender ICL des ersten Formierungszyklus (b) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 97 -
Abbildung 66: Dilatomogramm (a), Cyclovoltammogramm (b), Nyquist-Plot (c) und $dQ/dV$ -Plot zur Abschätzung der ersten Lithiierungsspannung der siliciumhaltigen Elektroden bei einer C-Rate von C/10 und in einem Spannungsfenster von 5 mV-1,5 V vs. Li/Li <sup>+</sup> (d) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 99 -
Abbildung 67: Darstellung des irreversiblen Kapazitätsverlusts während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Präformierungsspannung.	- 100 -
Abbildung 68: Zyklenstabilität sind in Abhängigkeit von der Polarisierungsspannung während der Präformierung (a) und die Gegenüberstellung Zyklenzahlen bis 80 %SoC erreicht (b) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 101 -
Abbildung 69: Nyquist-Plot am Beispiel von einer CV: bei 1000 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> in Abhängigkeit der Zeit (a); Prozentualer Anstieg des SEI-Widerstands in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, um die Dauer der Präformierung abschätzen zu können (b) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 102 -
Abbildung 70: Irreversible Kapazität (a) und Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der Dauer der CV-Phasen: 1,5 V – 600 mV – 300 mV (b) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 102 -
Abbildung 71: Zyklenstabilität und irreversibler Kapazitätsverlust in Halbzellen, welche die Kombination aus Benetzung der Elektrode und der Präformierung bei einer CV-Phase von 1000 mV vs. Li/Li <sup>+</sup> zeigen - (Prüfplan s.: 6.5).	- 103 -
Abbildung 72: Zyklenstabilität bei verschiedenen N/P-Verhältnissen zwischen einer NMC622-Kathode und einer präformierten siliciumhaltigen Anode - (Prüfplan s.: 6.5).	- 104 -
Abbildung 73: Konzept der Untersuchungen der Materialbeschichtung – von Stärke und Beschichtungsmaterial.	- 105 -
Abbildung 74: TEM-Aufnahmen der Partikel eines Maßstabs von 20 nm, um die Beschichtung zu verdeutlichen und Aufnahmen in Größenordnungen von 50-100 nm, um die Beschaffenheit des Materials bzw. Agglomeration zu untersuchen.	- 106 -
Abbildung 75: $dQ/dV$ -Plot der beschichteten Elektroden und der beschichteten Partikel, um die Funktion der Beschichtung alsartificial SEI unter den bei der Formierung geltenden Bedingungen zu untersuchen (a) und die Darstellung des irreversiblen Kapazitätsverlusts während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Beschichtung (b) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 107 -
Abbildung 76: XPS-Untersuchungen ungealterten und gealterter Elektroden verschiedener Beschichtung.	- 108 -
Abbildung 77: Gegenüberstellung der Zyklenstabilität beschichteter Elektroden und Partikel mit vergleichbaren Beschichtungsmaterialien und Stärken sowie die Vergleich des Zyklenverhaltens zwischen Elektroden geringer (1,5 mAh/cm <sup>2</sup> (a)) und Elektroden hoher Beladung (4,0 mAh/cm <sup>2</sup> (b)) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 109 -
Abbildung 78: Irreversible Verformung der Elektrode in Abhängigkeit von der Beschichtung und der Zyklenzahl – evaluiert anhand von REM-Querschnittsaufnahmen (a). CV-Messung in Abhängigkeit von den Beschichtungsmaterialien während der Zyklierung (b).	- 110 -
Abbildung 79: Zyklenstabilität einer Vollzellmessung in Abhängigkeit von den Oberflächenmodifikationen (unbehandelte Elektrode: dunkelblau, präformierte Elektrode: hellblau, ALD-beschichtete Elektroden: türkis) - (Prüfplan s.: 6.5).	- 111 -
Abbildung 80: Cyclovoltammogramm am Beispiel einer CMC-haltigen Elektrode über eine Dauer von 8 Zyklen bei einer scan-Rate einer C-Rate von C/10 entsprechend in einem Spannungsfenster von 5 mV bis 1.5 mV während der ersten drei Zyklen und anschließend über 25 mV bis 0,9V.	- 117 -
Abbildung 81: Zyklierung in Abhängigkeit des Verpress-Druck der Coin-Zellen. Material: Wacker, Elektrolyt: LP 71, Spannungsfenster 25 mV-0,9V gegen elementares Lithium.	- 118 -
Abbildung 82: Elektrochemische Charakterisierung der NMC <sub>622</sub> , um die angegebenen Daten zu kontrollieren und das Balancing zwischen An- und Kathode validieren zu können.	- 118 -

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung der elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedener Lithium-Silicium-Phasen bei 450 °C. ....	- 31 -
Tabelle 2: Gegenüberstellung von Silicium-Materialcharakteristika in Abhängigkeit von der Kristallinität. ....	- 37 -
Tabelle 3 Gegenüberstellung der verschiedenen SEI-Additiv-Typen hinsichtlich Ansatz und Verbesserung nach Zhang. ....	- 49 -
Tabelle 4: Exemplarische Darstellung der Elektrodenkomponenten anhand eines 15 g Ansatzes und des entwickelten Bindersystems. ....	- 51 -
Tabelle 5: Gegenüberstellung der ermittelten Charakteristika der untersuchten Siliciummaterialien. ....	- 55 -
Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse des C-Ratentests und der Zyklisierung in Abhängigkeit vom Binder. ....	- 67 -
Tabelle 7: Quantitative Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen. ....	- 70 -
Tabelle 8: Zusammenfassung der Delithierungs- und Lithierungspeaks und Zuordnung der Aktivmaterialien s. 4.2.3. ....	- 76 -
Tabelle 9: Gegenüberstellung theoretischer und praktischer Kapazitäten in Abhängigkeit von der Beladung der Elektrode. ....	- 86 -
Tabelle 10: Gegenüberstellung der untersuchten SEI-Additive hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften. ....	- 97 -
Tabelle 11: Gegenüberstellung der untersuchten SEI-Additive hinsichtlich ausgewählter Eigenschaften. [168] ....	- 98 -
Tabelle 12: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Zyklenstabilität und ICL in Vollzellen mit dem eingesetzten N/P-Verhältnis und dem $Q_{IR}$ in Anoden-Halbzellen. ....	- 104 -
Tabelle 13: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Ergebnisse beschichteter und unbeschichteter Elektroden (dünne Elektroden: C/3-Kapazität von 1,5 mAh/cm <sup>2</sup> und dicke Elektroden: C/3-Kapazität von 4,0 mAh/cm <sup>2</sup> ). ....	- 108 -
Tabelle 14: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Zyklenstabilität und ICL in Vollzellen mit dem eingesetzten N/P-Verhältnis und dem $Q_{IR}$ in Anoden-Halbzellen. ....	- 111 -
Tabelle 15: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.1.1. ....	- 123 -
Tabelle 16: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.1.1. ....	- 123 -
Tabelle 17: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.2. ....	- 124 -
Tabelle 18: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode. ....	- 124 -
Tabelle 19: Übersicht der Parameter des CV-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3. ....	- 124 -
Tabelle 20: Übersicht der Parameter des Dilatometrie-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3. ....	- 125 -
Tabelle 21: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3. ....	- 125 -
Tabelle 22: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.4. ....	- 126 -
Tabelle 23: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.5. ....	- 126 -
Tabelle 24: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.1. ....	- 127 -
Tabelle 25: Übersicht der Parameter des Dilatometrie-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3. ....	- 127 -
Tabelle 26: Übersicht der Parameter des CV-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3. ....	- 127 -
Tabelle 27: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3. ....	- 127 -
Tabelle 28: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3. ....	- 128 -
Tabelle 29: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.4. ....	- 128 -

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

**Die Gesellschaft im Wandel:** Die Folgen der Erderwärmung, wie der ansteigende Meeresspiegel, die vermehrt vorkommenden Umweltkatastrophen und die zunehmend stärkere Ausbreitung von Krankheiten sind bereits heute deutlich sichtbar. So war der voranschreitende Klimawandel, neben der Stabilisierung der Weltwirtschaft und der Finanzmärkte das zentrale Thema des G20-Gipfels 2017. Gemeinsamer Konsens ist es, durch die Verknüpfung von Klima- und Energiepolitik die Energieversorgung für jeden wirtschaftlich und treibhausneutral zugänglich zu gestalten.<sup>[1]</sup> Mit dem Pariser Klimaabkommen wurde 2015 ein deutliches internationales Statement abgegeben und das klare Ziel formuliert, Treibhausneutralität zu erreichen und die zunehmende Erderwärmung auf einen Maximalwert von 2 °C zu reduzieren. Bereits seit Oktober 2014 gilt in diesem Zusammenhang für europäische Fahrzeughersteller die Vorgabe, die CO<sub>2</sub>-Emission bis 2025 um 50 % bzw. auf 75 g/km zu reduzieren.<sup>[2]</sup> Allein in Deutschland sollen bis 2020 eine Million und bis 2030 sechs Millionen elektrifizierte Fahrzeuge auf den Straßen unterwegs sein.<sup>[3]</sup> So müsse in Deutschland laut dem ehemaligen VW-Vorstandsvorsitzenden Matthias Müller die Elektromobilität „*raus aus der Nische. Daran müssen Industrie und Politik gemeinsam arbeiten*“. <sup>[4]</sup>

Neben dem politischen Aspekt und der Förderung elektrifizierter Fahrzeuge durch die Kaufprämie, katalysiert der gesellschaftliche Wandel hinsichtlich der Einstellung zur Umwelt und der Verantwortung gegenüber den nachfolgenden Generationen die Nachfrage nach nachhaltigen Technologien, zu denen elektrifizierte Fahrzeuge als Schlüsseltechnologie zählen. Diese machen zwar momentan aufgrund zu geringer elektrischer Reichweite, der fehlenden Lade-Infrastruktur sowie aus Kostengründen noch einen geringen Teil des Gesamtabsatzes aus, werden jedoch nach der Studie und Prognose von BLOOMBERG NEW ENERGY FINANCE durch Technologiesprünge, sinkende Preise und eine Vielzahl neuer Modelle mit einer Mindestreichweite von 500 bis 600 km im nächsten Jahrzehnt deutlich an Marktanteil gewinnen.<sup>[5,6]</sup> Nicht nur durch geringeren Verkehrslärm, sondern auch durch sauberere Luft wird in der Folge die Lebensqualität in Großstädten steigen. Um bereits jetzt die Emissionen in Innenstädten wie Berlin, Hamburg und München zu reduzieren, wird das Car-Sharing-Angebot von Car2Go oder DriveNow um E-Fahrzeugmodelle erweitert und die Elektro-Roller Sharing Konzepte „Eddy“ in Düsseldorf und „Emmy“ in München angeboten.<sup>[7,8]</sup>

**Die Automobilindustrie im Wandel:** Es geht ein klares Signal von den deutschen Automobilherstellern aus. Durch die Politik bzw. die im Juli 2016 beschlossene Kaufprämie für elektrifizierte Fahrzeuge gefördert <sup>[3]</sup> machen nicht nur das Mittelklasse und Kleinwagensegment, sondern auch die Premiummarken bis hin zur Luxusklasse, wie Porsche und Jaguar ihren Standpunkt in der zukünftigen Ausrichtung deutlich. <sup>[9]</sup> So wurden auf der IAA in Paris am 29. September 2016 die jeweiligen elektrifizierten Zukunftsmodelle vorgestellt. Daimler präsentierte den „EQ“, VW den „ID“ und Porsche den „Mission E“ sowie Audi den „Q6 e-tron“. <sup>[10]</sup> Das Argument, dass weder die Leistung eines elektrifizierten Antriebs noch das fehlende „Benzin im Blut“ mit solchen Sportwagen vereinbar wären, entkräftete Porsches Vorstandsvorsitzender Oliver Blume wie folgt: *„E-Mobilität und Porsche passen bestens zusammen“, „Wir nutzen die Erfahrungen aus dem Rennsport, um unsere Serienfahrzeuge Porsche-typisch elektrisch zu interpretieren.“* (Vorstandsvorsitzender der Porsche AG: Oliver Blume – Juli 2017) <sup>[9,11]</sup> Auch andere deutsche Automobilisten, wie Peter Mertens (Technik Vorstand AUDI – Juni 2017), sowie Håkan Samuelsson (Präsident und CEO bei Volvo) und Volkswagens ehemaliger Vorstandsvorsitzender Matthias Müller unterstreichen diese Ausrichtung mit den Worten: *„volle Kraft voraus“* (ehemaliger Vorstandsvorsitzender: Matthias Müller VW, Mai 2017). <sup>[5]</sup>

Wird jedoch das politische Ziel – den CO<sub>2</sub>-Ausstoß bis 2030 um 30 % gegenüber 2005 zu reduzieren – kritisch betrachtet, klaffen laut einer Studie der Unternehmensberatung ARTHUR D. LITTLE Ambitionen und Realität noch weit auseinander. Dies liegt nicht zuletzt am bisher unbeachteten prognostizierten Zuwachs der Automobilflotte um 28 % und der Tatsache, dass auch 2030 die „Restverbrenner“ weiterhin genutzt werden. Die Hintertür, die „auf absehbare Zeit unverzichtbaren“ konventionellen Motoren um „10 bis 15 % effizienter und sauberer zu gestalten“ <sup>[12]</sup> bzw. den Stickoxid-Ausstoß der momentanen Dieselfahrzeuge durch ein Software-Update zu reduzieren, und den Kauf moderner und umweltfreundlicherer Autos durch eine Kaufprämie zu fördern, schloss sich mit dem Diesel-Gipfel im August 2017. <sup>[12][13]</sup> Laut dem Verbund der Automobilindustrie sei zwar ein Software-Update eine richtige aber alleinig nicht ausreichende Maßnahme, um die angestrebte Verbesserung der Luftqualität zu erreichen. <sup>[13]</sup> Neben der Neuausrichtung verschiedener Automobilhersteller wird der gesellschaftliche und wirtschaftliche Wandel auch und besonders in der Selbsteinschätzung der ölfördernden Unternehmen hinsichtlich der Beständigkeit ihrer Branche im Hinblick auf die E-Mobilität deutlich. Von 2013 auf 2014 sanken die Ölpreise stark, während der weltweite Vertrieb von Hybridfahrzeugen (HEV) um 5 %, der von Plug-in-Hybriden (P-HEV) um 30 % und der von batteriebetriebenen Fahrzeugen (EV) um 60 % zunahm. <sup>[6]</sup> Auch die geplante Zusammenarbeit des deutschen Chemiekonzerns BASF mit Nornickel und die Investition von 400 Millionen Euro in Produktionsanlagen für Batteriematerialien macht deren Ausrichtung und damit indirekt das Potential der Traktionsbatterie in Verbindung mit der zeitnah kommenden Umorientierung hin zu nachhaltigen Technologien deutlich. <sup>[14]</sup> So nimmt – wie in Abbildung 1 dargestellt – die Anzahl der PHEVs sowie der BEVs von 2010 bis 2016 weltweit stetig zu.

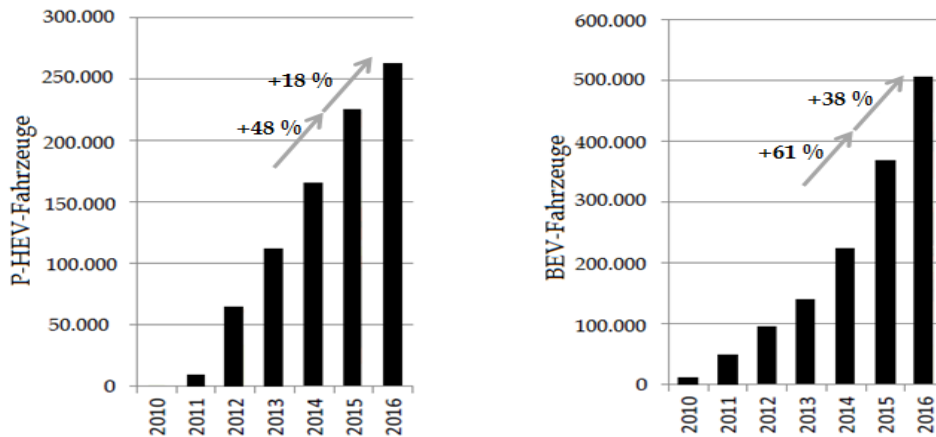


Abbildung 1: Veranschaulichung des weltweiten Markts für elektrifizierte Fahrzeuge am Beispiel von P-HEV und BEV-Fahrzeugen. [6]

Laut AVICENNE ENERGY werden in China und Europa die höchsten Absatzzahlen für BEVs bzw. PHEVs verzeichnet, während in den USA und Japan HEVs bevorzugt werden (siehe auch Abbildung 2). Der weltweit größte Absatzmarkt für E-Fahrzeuge – China – hat weiterhin ambitionierte Ziele die Volksrepublik emissionsfrei zu gestalten. [15] Nicht nur der Absatzmarkt Chinas ist für die Automobilindustrie attraktiv – auch als Produktionszentrum sowie als Zelllieferant gewinnt das Land zunehmend an Bedeutung. Allgemein liegt das Know-How hinsichtlich der LIB-Fertigung im asiatischen Raum – die höchsten Marktanteile liegen bei Samsung SDI (24 %) und LG Chem (19 %) aus Südkorea, sowie Panasonic Sanyo (15 %) aus Japan. Für die Realisierung der prognostizierten Ziele für 2025 sind 14 % mehr elektrische Energie, also ein Zuwachs um mehrere MWh nötig, was einen kleinen Schritt für die Automobilindustrie, jedoch einen umso größeren für die Lithium-Ionen-Batterie-Technologie darstellt. [6]

1,84 Mio HEVs weltweit in 2016

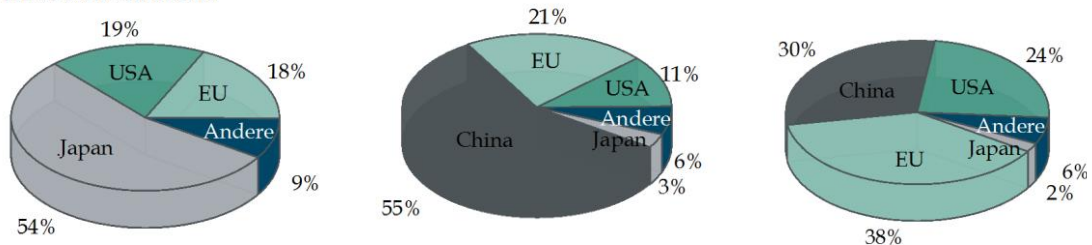


Abbildung 2: Marktanteile verschiedener Antriebstechniken im Jahr 2016 nach Regionen. HEV (links), BEV (Mitte) und PHEV (rechts). Die weltweite Ausrichtung der Elektromobilität wird deutlich. [6]

**Lithium-Ionen-Batterien:** Unter den verschiedenen Möglichkeiten die intrinsisch diffuse Energie zu speichern und damit regenerativ erzeugte Energie als Alternative zu fossilen Energiequellen für den alltäglichen Gebrauch zugänglich zu machen, ist die elektrochemische Umwandlung nicht nur am effizientesten [16], sondern auch in der Größe bzw. der Energiedichte weitestgehend skalierbar. Damit bieten elektrochemische Speicher heute das Potential, ein breites Energiespektrum vom Consumer- (4-20 kWh) über den Automobil- (18-50 kWh) bis hin zum stationären Bereich abzudecken. [17,18,19,20] Die LIB setzte sich aufgrund der höheren Energiedichte, der höheren Zellspannung sowie der geringeren Selbstentladung gegenüber den wiederaufladbaren Nickel-Cadmium- und Nickel-Metall-Hydridzellen durch [21], und die Technologie der erstmals von SONY 1991 [17,22] kommerzialisierten LIB gewinnt zunehmend an Bedeutung. Sie gilt derzeit als Schlüsseltechnologie für die automotiv Anwendung. Durch Weiterentwicklung der Zellchemie und Optimierung des Gehäuses bzw. des Zellformats konnten mehrere

deutliche Sprünge der Technologie, hinsichtlich der volumetrischen Energiedichte und der Zellkosten verzeichnet werden, wobei Erstere im direkten Zusammenhang mit der gesteigerten elektrischen Laufleistung steht und Zweitere in den letzten 10 Jahren von 1000 \$/Ah um 80 % auf 100-200 \$/Ah rapide sanken. <sup>[18,20]</sup>

Die ersten SONY-Zellen bestanden anodenseitig aus amorphem Kohlenstoff mit einer spezifischen Kapazität von 372 mAh/g und einer Kathode aus einem schichtartigen Lithium-Cobaltoxid (LCO) mit 135 mAh/g einem Lithiumhexafluorophosphat (LiPF<sub>6</sub>)-haltigem Elektrolyten sowie einer Polyolefin-Membran als Separator. <sup>[17,22]</sup> Heute werden neben Derivaten von LCO wie Li(Co,M)O<sub>2</sub> mit M= Nickel (Ni)/Mangan (Mn)/ Aluminium (Al), etc. (160-200 mAh/g) auch lithium- bzw. nickelreiche (z.B. NMC<sub>811</sub> mit 196 mAh/g) Schichtoxide, dreidimensionale Spinelle LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> mit M=Ni, Co, Cr, etc. (148 mAh/g) oder Lithiumeisenphosphat vom Olivin-Typ (LiFePO<sub>4</sub>, z.B. seit 2006 bei A123 SYSTEMS) als Kathodenmaterialien eingesetzt. <sup>[17]</sup> Auch anodenseitig verschob sich die Aufmerksamkeit hin zur Entwicklung neuer Aktivmaterialien, wie beispielsweise Sn-Co-C-Anoden bei SONY (2005) und NEXELION. Lithium-Legierungen von Zinn (Sn), Blei, Al, Au, etc. sind bereits seit den frühen 70er Jahren Inhalt intensiver Forschungsbemühungen. Seit 1976 ist bekannt, dass Silicium bei erhöhten Temperaturen von 450 °C – ähnlich wie Graphit – Phasen mit Lithium bildet und bei Raumtemperatur mit maximalem Lithiierungsgrad in der Summenformel Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> eine gravimetrische bzw. volumetrische Kapazität von 3579 mAh/g bzw. 8330 mAh/cm<sup>3</sup> (2188 mAh/cm<sup>31</sup>) bereitstellt. So bietet Silicium eine zehnmal höhere spezifische Kapazität als kommerziell eingesetzter Graphit, eine Dimension, die kein anderes bisher bekanntes Material erreicht. <sup>[17,23]</sup> Die Ressourcenbeständigkeit von Silicium ist aufgrund des hohen Anteils von 28 % des Elements in der Erdkruste gesichert, der Abbau ist unproblematisch und kostengünstig, die Handhabung ungefährlich, da das Material nicht toxisch ist. <sup>[16]</sup>

Letztlich birgt die Lithium-Ionen-Batterie noch immer Verbesserungspotential und damit auch großes Potential für die Forschung. Neben dem elementaren Aspekt der Sicherheit spielen die Kosten und die Reichweite eine ausschlaggebende Rolle in der Realisierbarkeit und Akzeptanz von Elektrofahrzeugen. Unabhängig vom Batteriehersteller werden 40 bis 70 % der Gesamtkosten der Zellfertigung den Rohmaterialien zugeschrieben. Demnach liegt das Augenmerk stets auf der Aktivmaterialforschung und dem Ziel, die Kombination verschiedener Komponenten von der Materialebene, über die Zelle bis hin zum Modul bestmöglich aufeinander anzupassen. Um das Vertrauen der Gesellschaft in die neue Technologie zu gewinnen, muss die elektrische Reichweite erweitert und die Kosten bei garantierter Sicherheit gesenkt werden. Nur auf diese Weise kann eine durch alternative Energien gespeiste E-Mobilität nachhaltig zum Klimaschutz beitragen.

---

<sup>1</sup> Unter Berücksichtigung der geringeren Sichte der lithiierten Phase im ausgedehnten Zustand.



## 1.2. Ansätze der Arbeit

Um den Anforderungen der Regierung für das Jahr 2025 – der Etablierung einer Million elektrisch betriebener Fahrzeuge – und dem Ziel des VW Konzerns, im gleichen Jahr einen 25 %igen Anteil an BEVs zu vertreiben, gerecht zu werden, muss vor allem die elektrische Reichweite bei gleichbleibender Sicherheit deutlich gesteigert werden. So ist für die automotive Industrie, speziell für die Anwendung rein elektrisch betriebener Fahrzeuge, die Entwicklung von Energiespeichern mit einer hohen gravimetrischen und vor allem aber einer hohen volumetrischen Energiedichte zwingend notwendig. Aufgrund des direkten Zusammenhangs zwischen Energiedichte und Kapazität nimmt die Wahl der Aktivmaterialien und damit die Zellchemie eine Schlüsselfunktion in der Batterieforschung ein.

Die Energiedichte steigt:

- (1) durch die Wahl hochkapazitiver Aktivmaterialien bei vergleichbarer mittlerer Zellspannung.
- (2) mit der Zunahme der Aktiv- und Reduktion der Inaktiv-Komponenten (Masse und Volumen).
- (3) mit der Reduzierung des anfänglichen irreversiblen Kapazitätsverlusts („Initial Capacity Loss“; ICL) in Folge der Solid Electrolyte Interface (SEI)-Bildung.
- (4) **auf einen Maximalwert, wenn die irreversible Kapazität von Anode und Kathode bzw. deren ICL gleich vergleichbar ist.** <sup>[22,24,25,26]</sup>

Für die Realisierung von **Punkt (1)** ist Silicium in erster Linie aufgrund der zehnmal höheren Kapazität (3579 mAh/g) im Vergleich zu kommerziell eingesetztem Graphit (372 mAh/g) vielversprechend. Der Einsatz von 20 wt% Silicium in einer 20 wt% siliciumhaltigen Anode allein würde die Energiedichte der Zelle unter vergleichbaren Annahmen um 20 % steigern. So scheint Silicium der Schlüssel für die Reichweitensteigerung von BEVs auf Materialebene zu sein.

Die Kehrseite der Medaille der hohen Kapazität ist jedoch die verhältnismäßig große Volumenausdehnung auf Partikel-Ebene von 280 % bis zur Elektroden-Ebene degradative Auswirkungen hat (s. Kapitel 2.3.1). Um die mechanische Instabilität des Systems und den daraus resultierenden Partikelbruch zu reduzieren, werden in dieser Arbeit die Rohmaterialcharakteristika untersucht und mit der elektrochemischen Performance korreliert. Dieser Ansatz auf Partikel-Ebene ist neben den darauffolgenden Schritten – der Optimierung auf Elektroden- und Grenzflächen-Ebene – in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

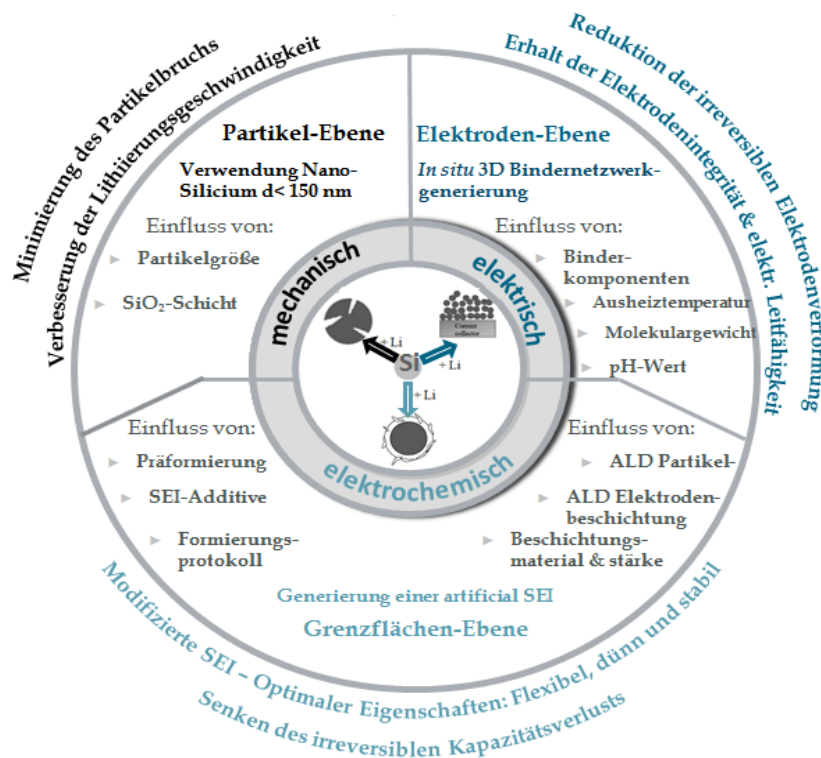


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Herausforderungen bei der Implementierung siliciumhaltiger Anoden, Lösungsansätze und Vorgehensweise dieser Arbeit.

Nach der Optimierung auf Partikel-Ebene soll die Elektrodenintegrität durch die Untersuchung und Anwendung neuer Inaktivkomponenten – speziell des Bindersystems – gestärkt und damit der elektrischen Instabilität entgegengewirkt werden. Mit dem Ziel die volumetrische Energiedichte zu steigern, werden zudem Leitruß- und Verdichtungsversuche durchgeführt (**Punkt (2)**). Der Optimierung auf Grenzflächen-Ebene kommt im Fall siliciumhaltiger Elektroden eine besondere Bedeutung zu. Neben dem ohnehin beträchtlichen ICL von 15 % bis 80 %, kommt es während der Zyklisierung zum kontinuierlichen SEI-Bruch in Folge der Volumenausdehnung und damit zur Verstärkung der negativen Effekte. Der daraus resultierende Kapazitätsverlust, der ansteigende Zellinnenwiderstand und die Isolierung des Aktivmaterials sollen mit dem Ansatz auf Grenzflächen-Ebene reduziert werden. [27,28,28] Um **Punkt (3)** umzusetzen, soll neben der Untersuchung ausgewählter Additive der ICL auf elektrochemischer Basis durch Präformierung reduziert werden. [29] Darüber hinaus werden die Partikel sowie die Elektroden physikalisch mittels „Atomic Layer Deposition“ (ALD) beschichtet, um die Oberflächenbeschaffenheit zu optimieren. [31] Um das Ziel hinsichtlich der Energiedichtensteigerung zu validieren, ist vor allem die Lebensdauer in Vollzellen und damit die **Punkte (3) und (4)** besonders interessant. Prinzipiell sollte der ICL so gering wie möglich sein - anodenseitig aber idealerweise unter 10 % betragen -, um den irreversiblen Verbrauch von Lithium aus der wesentlich teureren Kathode zu reduzieren und eine akzeptable Zyklenstabilität zu erzielen (**Punkt 4**). [25,30] So ist der Ansatz, den ICL der Anode durch die Überdimensionierung der Kathode zu kompensieren aus Kostengründen weniger attraktiv. In Hinblick auf die Energiedichte fällt damit der Unterschied vom ICL zwischen siliciumhaltiger Anode (15-80 %) und Kathode (7-12 %) stark ins Gewicht (**Punkt (4)**).

So liegt das Ziel dieser Arbeit in der Umsetzung der in Abbildung 3 dargestellten Ansätze, um siliciumhaltige Elektroden der Implementierung in LIB einen Schritt näher zu bringen.

## 2. Theorieteil

### 2.1. Die Lithium-Ionen-Batterie – Funktionsweise und Komponenten –

**Thermodynamik und Kinetik:** Lithium-Ionen-Batterien, deren Grundstein in den Anfängen der 1980er Jahre mit dem Austausch der Lithium-Metallanode durch Lithium-Insertionsmaterialien gelegt wurde, zählen zu den galvanischen Zellen und können elektrische Energie in chemischer Form speichern. [24,22] Anders – als der übliche Wortgebrauch „Batterie“ vermuten lässt – zählen LIB jedoch zu sekundären Speichersystemen und sind wieder aufladbar. Während der elektrochemischen Zellreaktion wird über einen äußeren Leiterkreis die elektrische Arbeit bzw. die molare Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  im Fall des Entladens frei bzw. beim Laden benötigt:

$$\Delta G = -nFE_{KI} \quad (2-1)^2$$

Das grundlegende Prinzip der Energiespeicherung beruht auf der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichts zwischen Elektrode und Elektrolyt, welches sich durch das Streben nach chemischem Gleichgewicht und die daraufhin entstehende elektrische Potentialdifferenz an der Elektrodengrenzfläche ausbildet. Im Folgenden wird dieses Prinzip am Aufbau einer LIB unter Einbeziehung der thermodynamischen und kinetischen Aspekte näher erläutert. [32]

Die wiederaufladbare sogenannte „rocking chair“ (Schaukelstuhl) Batterie basiert auf dem Interkalationsprinzip<sup>3</sup>. Das Lithium bleibt im Idealfall in ionischer Form mobil und wird während des Ladens aus der positiven Elektrode (Kathode)<sup>4</sup> aus- und in die Wirtstruktur der negativen Elektrode (Anode) eingelagert. Beim Entladen der Zelle findet der entsprechende Prozess umgekehrt statt, woher das Sinnbild des Schaukelstuhls rührt. [22,24]

Die Lithium-Ionen sind im Elektrolyten – bestehend aus einem Lithium-Ionenhaltigen Salz, ausgewählten Additiven und einer Kombination verschiedener organischer Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante und zugleich geringer Viskosität – gelöst. Nachdem die Lithium-Ionen aus einer der Elektroden deinterkalieren, werden sie solvatisiert und anschließend über Diffusion, Migration und Konvektion zu der entsprechenden Gegenelektrode transportiert. Über den Elektrolyten ist der ionische Kreislauf geschlossen und der elektronische Kreislauf über den Separator blockiert. [22,24,32,33]

---

<sup>2</sup> $n$ : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen

$F$ : Faraday-Konstante,  $F=96485,34 \text{ J / (V mol)}$

$E_{KI}$ : Klemmspannung

<sup>3</sup> Das Interkalationsprinzip trifft bei negativen Elektroden, wie Graphit zu. Bei Silicium hingegen wird, anders als bei Graphit, die Wirtstruktur mechanisch sowie kristallographisch verändert, sodass in diesem Fall nicht von einer Interkalation, sondern einer Insertion die Rede ist.

<sup>4</sup> Im weiteren Verlauf der Arbeit wird bei der Elektrodenbezeichnung von dem galvanischen Zellbetrieb – des Entladens – ausgegangen. Damit entspricht die Anode der negativen Elektrode.

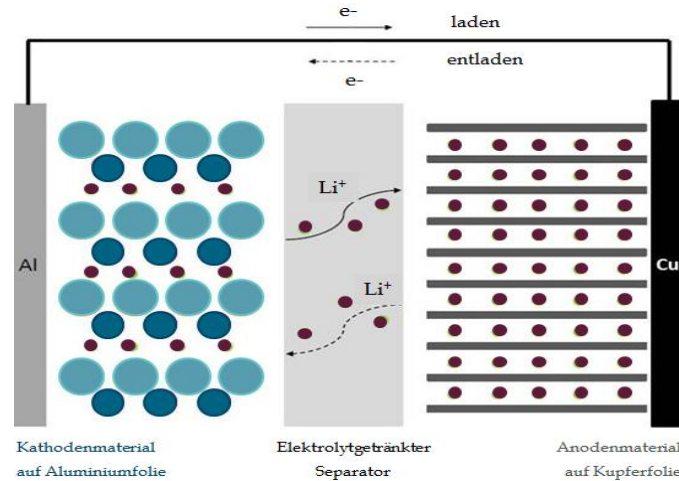


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer LIB mit Veranschaulichung des „rocking-chair“-Prinzips. [24,32]

An der Phasengrenze zwischen einer Elektrode mit dem Potential ( $\varphi_{Me}$ ) und dem Lösungsmittel mit ( $\varphi_L$ ) bildet sich eine Potentialdifferenz, das sogenannte GALVANI-Potential, aus. Dieses führt zu einer elektrochemischen Doppelschicht, welche durch das STERN-Modell beschrieben wird. Wie in Abbildung 5 gezeigt, setzt sich die elektrochemische Doppelschicht aus der starren HELMHOLTZ- und einer diffusen Schicht zusammen, über welche das Potential jeweils linear und exponentiell abfällt. Der diffuse Anteil des GALVANI-Potentials wird durch das ZETA-Potential beschrieben. Die starre Schicht wird in eine innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht unterteilt, wobei die Äußere halb so breit, wie der Durchmessers der solvatisierten Überschuss-Ionen ( $a/2$ ) ist. Innere und äußere Schicht bestehen jeweils aus adsorbierten Ionen, Lösungsmitteldipolen sowie neutralen Molekülen. [32]

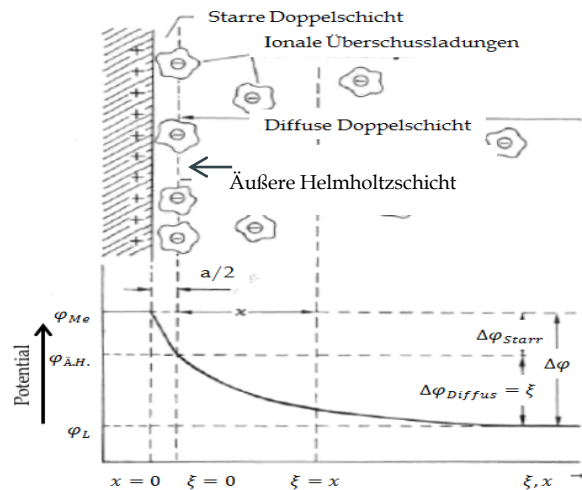


Abbildung 5: Schematischer Aufbau der dynamischen Doppelschicht mit den dazugehörigen Potentialen zur Beschreibung des STERN-Modells. [32]

<sup>5</sup>**Galvanispannung:** Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, dass abhängig von äußeren Bedingungen, wie Temperatur und dem Partialdruck vor allem aber materialspezifisch ist – kann nicht absolut, sondern lediglich gegen eine Referenz gemessen werden. [32]

Bedingt durch den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht kommt es beim Zellbetrieb zu kinetischen Hemmungen in Folge der Durchtrittsüberspannung, was durch die Theorie des aktivierten Komplexes und allgemein im Folgenden beschrieben wird (s. Abbildung 5). Wichtig dabei ist, dass neben der Durchtrittsüberspannung, ebenfalls Stofftransport, Adsorption bzw. Desorption sowie chemische Reaktionen und Kristallisationen kinetisch limitierend wirken können. Damit ist die kinetische Betrachtung systembedingt komplex und welcher Einfluss letztlich limitierend wirkt, ist vom elektrochemischen System abhängig.

Die Lithium-Ionen-Batterie kann sich in Abhängigkeit äußerer Bedingungen in einem der drei in Abbildung 5 dargestellten Zustände befinden: [22,32]

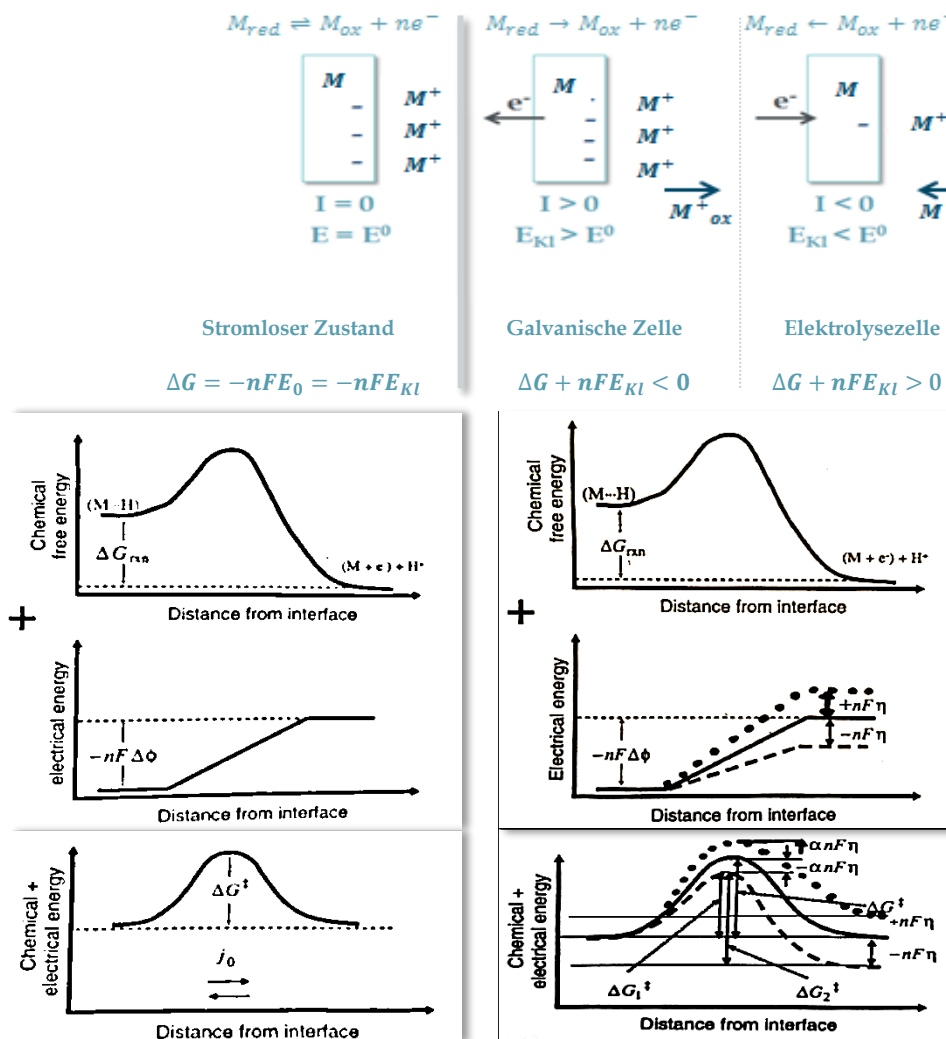


Abbildung 6: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Zustände einer LIB unter Berücksichtigung des kinetischen Aspekts bzw. der Theorie des aktivierten Komplexes. Stromloser Zustand (links) und Zustand unter Stromfluss (mitte und rechts), veranschaulicht anhand der Arbeitselektrode. [22,32]

Wie in Abbildung 5 unten gezeigt, erfolgt eine chemische Reaktion entlang einer Reaktionskoordinate über einen Übergangszustand – den aktivierten Komplex – mit der freien Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$ . Im Fall des stromlosen Zustands ist diese für die Hin- und Rückreaktion jeweils gleich. Es fließen lediglich kapazitive Ströme und keine über den äußeren Stromkreis. Im stromlosen Zustand (s. Abbildung 5 links) können der ohmsche Elektrolyt- und die nichtohmschen Elektrodenwiderstände vernachlässigt und die NERNST-Gleichung zur Berechnung der Elektrodenpotentiale herangezogen werden:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (2-2)^6$$

Werden zwei Halbzellen unterschiedlichen Standardpotentials durch einen äußeren Stromkreis elektronisch verbunden bzw. eine Gleichspannung angelegt, verändert sich das Potential der Elektrode um  $nF\Delta\phi$  und es kommt zum Stromfluss, verbunden mit Stoffumsatz. Damit verschiebt sich die Aufladung der in Abbildung 5 dargestellten Doppelschicht und das elektrochemische Gleichgewicht sowie der energetische Zustand der Spezies in der HELMHOLTZ-Schicht und in der Elektrode. Durch die energetische Verschiebung des aktiven Komplexes um den Betrag  $\alpha z F n \mu$  finden unter Stromfluss die Hin- und Rückreaktion, deren Raten dem ARRHENIUS-Zusammenhang folgen, im Gegensatz zum stromlosen Zustand nicht gleich schnell statt.

$$k(T, E) = k_0 * \exp \frac{-\Delta G^\ddagger(E)}{RT} \quad (2-3)^7$$

Der Symmetriefaktor  $\alpha$  ist von der Position des aktiven Komplexes in der Doppelschicht abhängig. Ist er nahe dem Elektrolyten positioniert, findet die Oxidation bevorzugt statt – befindet er sich jedoch direkt an der Elektrode, so erfolgt vermehrt die Reduktion. Für die Oxidation und Reduktion gilt jeweils:

$$\Delta G^\ddagger(E) = \Delta G^\ddagger(E^0) - \alpha n F \mu \text{ bzw. } \Delta G^\ddagger(E) = \Delta G^\ddagger(E^0) + (1 - \alpha) n F \mu \quad (2-4)^8$$

Als Teilstromdichte ergibt sich dann:

$$j^+_D = n F c_{red} k^+_0 \exp \frac{-(1-\alpha)nF\phi}{RT} \text{ bzw. } j^-_D = n F c_{ox} k^-_0 \exp \frac{-\alpha n F \phi}{RT} \quad (2-5)^9$$

Die Überlagerung beider Stromdichten führt zur BUTTLER-VOLMER-Gleichung, welche die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Überspannung beschreibt. Die Diffusions- und Reaktionsüberspannung tragen dazu bei, dass sich das Potential nicht mehr thermodynamisch auf Basis der elektrochemischen Spannungsreihe, sondern mittels Gleichung (2-6), errechnen lässt.

$$\Delta E = E_{Reduktion} - E_{Oxidation} \text{ bzw. } E_{kl} = \Delta E - \sum |\mu| \quad (2-6)$$

Gemäß dieser Gleichung nehmen das Potential und damit die zu speichernde Energie im Fall des galvanischen Zellbetriebs in Folge von Überspannungen ab und im Fall der Elektrolysezelle zu. [22,32]

**Zellkomponenten:** Die Zelle besteht wie in Abbildung 4 dargestellt, neben den Aktivkomponenten aus Inaktivmaterialien, zu welchen der Separator, der Elektrolyt und der Binder sowie die Stromableiter zählen. In Abschnitt 2.3.3 – dem Stand der Forschung – wird der Fokus auf die negative Elektrode gelegt und auf die für das Verständnis dieser Arbeit nötigen Materialien näher eingegangen. [22,24,32]

<sup>6</sup> $E$ : Elektrodenpotential

$E^0$ : Standardelektrodenpotential: Potential unter Standardbedingungen (bei einer Aktivität der Ionen:  $a=1$  mol/L, einem Druck von  $p=1013,25$  hPa) und einer Temperatur von  $T=25$  °C)

$R$ : Universelle oder molare Gaskonstante,  $R=8,31447$  C/(mol K)

$F$ : Faraday-Konstante,  $F=96485,34$  J/(V mol)

$a_{ox}/a_{red}$ : Aktivität des Redox-Paares

$n$ : Ladungszahl (Anzahl der pro Stoffumsatz übertragenen Elektronen)

$k(T, E)$ : Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von Temperatur und Elektrodenpotential

$\Delta G^\ddagger$ : Aktivierungsenergie des aktiven Komplexes

$\alpha$ : Symmetriefaktor (Ladungstransferkoeffizient für die Oxidationsreaktion (an der Anode) und für die Reduktionsreaktion (an der Kathode).)

$\mu$ : Durchtrittsüberspannung (ist die Spannung, um welche das Gleichgewichtspotential  $E$  überschritten wird, also  $\mu = \Delta E - E$ )

<sup>9</sup> $j^+_D / j^-_D$ : Stromdichte, definiert als Strom pro Elektrodenoberfläche

## 2.2. Graphit

### - Die „state of the art“ negative Elektrode -

Der erstmals in den 1950er Jahren als Anodenmaterial implementierte lithiierte Graphit („lithium-graphite intercalation component“ Li-GICs) wird bis heute kommerziell in LIB verwendet. [22,24,34,35] Die Vorteile der Li-GICs gegenüber anderen möglichen Anoden-Materialien, wie Metalloxiden, Polymeren und Chalcogeniden<sup>10</sup> sind sowohl elektrochemischer als auch ökonomischer Natur. Die Ressourcen der Li-GICs sind beständig, die Gewinnung verhältnismäßig günstig und damit die Kosten für Graphite mit 10 €/kg<sup>11</sup> gering. [6] Außerdem verfügen sie neben einem niedrigeren Redoxpotential über eine höhere Lithiierungskapazität. Das Redoxpotential der Li-GICs ist mit 0,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup> gering. Von Nachteil ist damit die mangelnde Sicherheit der Li-GICs in Folge von Lithium-Plating, welche durch eine große aktive Oberfläche der kleinen Partikel (Größenordnung: 10 µm) verstärkt wird. Die Kristallinität, die Textur sowie die Mikrostruktur nehmen – neben der Wahl der Elektrolyte bzw. der gebildeten SEI - starken Einfluss auf die elektrochemische Performance der lithiierten Kohlenstoffe. [22,24]

**Struktur von Kohlenstoffen:** Kohlenstoffe, welche Lithium reversibel ein- bzw. auslagern und damit als Aktivmaterial in LIBs fungieren können, werden in „graphitische“ und „nichtgraphitische“ Kohlenstoffe eingeteilt. Wie in Abbildung 7 veranschaulicht, besteht der „graphitische“ Kohlenstoff aus einem planar angeordneten hexagonalen Netzwerk *sp*<sup>2</sup>-hybridisierter Kohlenstoffatome mit einem Abstand von 0,3354 nm. Diese Graphenschichten sind in Folge VAN DER WAALS'scher Wechselwirkungen und aufgrund der geringen Transformationsenergie zwischen der AB- (hexagonal) und ABC-Ordnung (rhomboedrisch) zu 95 % in einer AB- und zu 5 % in einer ABC-Schichtstruktur angeordnet. Die Struktur kommerziell eingesetzter Kohlenstoffe, wie „natürlichem“, „künstlichem“ oder „synthetischem“ Graphit, ist polykristallin und nicht ideal „graphitisch“. Wird die Unordnung der Struktur zu groß, so ist von „nichtgraphitischen“ Kohlenstoffen die Rede. In diesem Fall bleibt die Schichtstruktur zwar bestehen, jedoch geht die kristallographische Ausrichtung in *c*-Richtung zum größten Teil verloren. [22,24]

**Elektrochemie lithiierten Kohlenstoffe:** Die Interkalation der Lithiumionen findet in der Regel über die Edge-Plane (prismatische Fläche bzw. *armchair*, *zig zag-face*) und lediglich im Fall von strukturellen Defekten über die Basal-Plane statt. Mit fortschreitender Lithiierung wird die AB bzw. ABC- zur energetisch bevorzugten AA-Schichtstruktur verschoben und der Abstand in *c*-Richtung auf 0,37 nm und damit um 10,3 % ausgeweitet (s. Abbildung 7).

---

<sup>10</sup>**Chalcogenide:** sind chemische Verbindungen aus einem oder mehreren Chalkogen-Elementen, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur, mit Metallen oder stärker elektropositiven Elementen, wie Arsen, Germanium, Phosphor, Antimon.

<sup>11</sup>Die Kosten für Graphit betragen 10 €/kg, die für Hard Carbon 20,5 €/kg und die für Soft Carbon: 16,5 5 €/kg. [6]

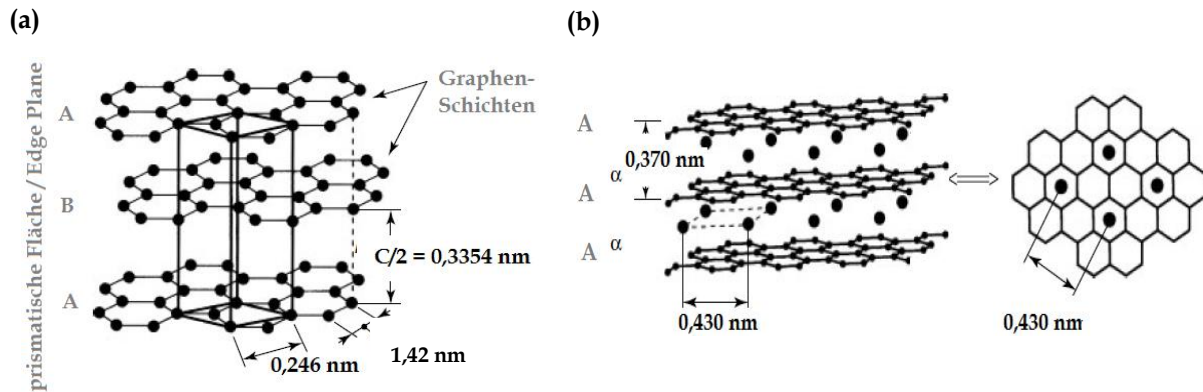


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Struktur und des Aufbaus von nichtlithiiertem Graphit (a) und lithiiertem Graphit (b). [22,24]

Die Korrelation zwischen elektrochemischem Verhalten und der beschriebenen strukturellen Veränderung ist in Abbildung 8 in Form eines Spannungs-Kapazitäts-Plots dargestellt. Die Stufen gehen auf die sogenannte „stage formation“ zurück, welche thermodynamisch mit der für die Überwindung der VAN DER WAALS- Wechselwirkungen zwischen den Graphen-Schichten bzw. deren Aufweitung in  $c$ -Richtung nötigen Energie begründet wird. Da die abstoßende Kraft zwischen den Lithium-Ionen im Verhältnis vernachlässigbar ist, werden zunächst wenige – aber hochbesetzte – VAN DER WAALS-Lücken gebildet. Unter realen galvanostatischen Messbedingungen ist das Stufenprofil aufgrund unterschiedlicher Lithium-Packungsdichten der  $\text{Li}_x\text{C}_6$ -Phasen und verschiedenen Arten von Überspannung verzerrt und nicht in der gezeigten Form zu beobachten. Zudem kommt es in Folge der möglichen Nebenreaktionen zur unvollständigen Lithiierung bei  $100 \text{ mV vs. Li/Li}^+$ . [22,24]

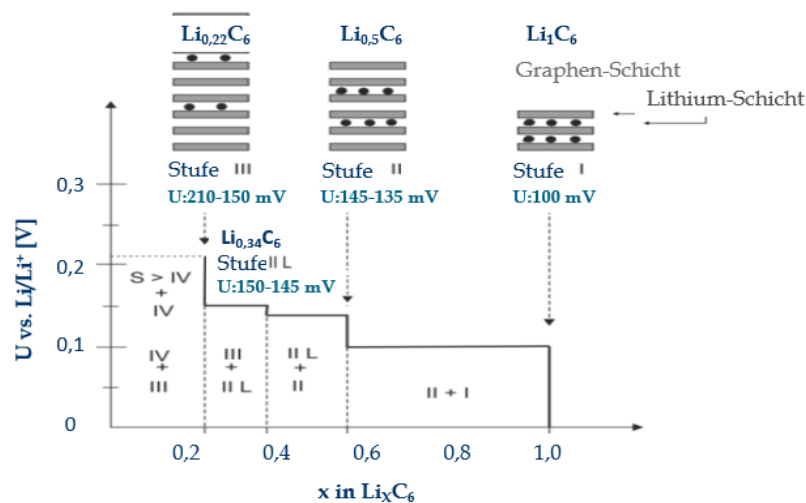


Abbildung 8: Elektrochemie von Graphit bzw. lithiierten Graphit-Komponenten in Korrelation mit dem Lithiierungsgrad. [22,24]



- ❖ **Solid Electrolyte Interface-Bildung:** Die reduktive Zersetzung von Elektrolytkomponenten in Folge thermodynamischer Instabilität des Elektrolyten an  $\text{Li}_x\text{C}_6$  Komponenten führt zu einem Kapazitätsverlust von 5 bis 20 %. [24]
- ❖ **Nebenreaktionen mit Oberflächenkomponenten:** Reduktive Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{O}_2$  sowie „Oberflächenkomplexen“ und „Oberflächenoxiden“ an der Kohlenstoffoberfläche führen zu Kapazitätsverlust. [24]
- ❖ **Irreversibler Verlust in der Kohlenstoffmatrix:** Durch die Bildung von irreversiblen „internen Oberflächen-Gruppen“ kann Lithium irreversibel gebunden werden. [24]

Zusätzlich kann es während der Zyklisierung zur Exfoliation<sup>12</sup> in Folge von Co-interkaliertem Lösungsmittel ( $\text{Li}_x(\text{solv})_y\text{C}_n$ ) kommen. Dieses Alterungsphänomen wird durch die Verwendung von „nichtgraphitischen“ Kohlenstoffen mechanisch vermieden, da die  $sp^3$ -Bindungen zwischen den Graphen-Schichten den solvatisierten Lithium-Ionen keinen Platz bieten. Zwar werden diese als „high specific charge“ oder „high capacity“ Kohlenstoffe bezeichnet, verfügen jedoch mit 400 bis zu 2000 mAh/g ( $x \sim 1,2$  bis zu  $\sim 5$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) nicht über eine ausreichende Kapazität, um die Energiedichte von LIB deutlich steigern zu können. [22,24]

---

<sup>12</sup>**Exfoliation:** Zerstörung der Graphit-Schichtstruktur in Folge der Co-Interkalation von Lithium-Ionen solvatisierenden Lösungsmittelmolekülen, welche daraufhin im Graphit zersetzt werden und damit die Struktur schädigen. Die Folge des von BESENHARD *et al.* entdeckten Prozesses ist ein erheblicher Kapazitätsverlust. [22,24]

## 2.3. Silicium

### – Das alternative Anodenmaterial –

Silicium wird als der „heilige Gral“ unter den alternativen Anodenmaterialien für Hochenergiezellen bezeichnet. Es ist nicht nur aufgrund seiner hohen spezifischen Kapazität (3579 mAh/g für  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  vs. 372 mAh/g für  $\text{Li}_x\text{C}_6$ ), und seiner niedrigen Lithiierungsspannung, sondern auch wegen des günstigen Precursor-Preises und der gegebenen Ressourcenverfügbarkeit eine vielversprechende Alternative zum kommerziell genutzten Graphit. [20,24,25,27,30] Silicium ist nicht nur durch seine elektrochemischen Eigenschaften, sondern auch aus wirtschaftlicher Hinsicht in Anbetracht der industriellen Implementierung in BEV vielversprechend. [20,24,25,27,30,36] Das Potential vom Silicium spiegelt sich sowohl in den Roadmaps namhafter Zellhersteller, wie CATL und LG Chem, als auch in der Anzahl der Publikationen und dem über zwei Jahrzehnte andauernden Forschungszeitraum zum Thema siliciumhaltiger Anoden wieder. So vielversprechend das Material auch ist – der praktischen Anwendung steht die enorme Volumenausdehnung von 280 % auf Partikelebene entgegen, welche weitere degradierende Auswirkungen zur Folge hat. Bis heute sind elektrochemische Charakteristika wie die Zyklenstabilität, die Coulombsche Effizienz (CE) sowie der Kapazitätserhalt nicht ausreichend optimiert und daher bisher lediglich kleine Siliciummengen von zwei bis drei Massenprozent in kommerziellen Anoden enthalten. [25,30,36,37] Im Folgenden werden die Eigenschaften verschiedener Siliciumarten, die Herausforderungen bei der Implementierung siliciumhaltiger Elektroden und bisher bekannte Optimierungsansätze näher vorgestellt.

#### 2.3.1. Chemische, elektrochemische und physikalische Eigenschaften des Siliciums

**Chemisch:** Die Kristallstruktur des grau-metallisch glänzend vorliegenden Metalls ist in Abbildung 8 dargestellt. [23] In Form von Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) liegt es als Bestandteil von Sand und Steinen mit 28 % als zweithäufigstes Material der Erdkruste vor. [20,25,30] Die elektronische Leitfähigkeit des Halbleitermaterials (Bandlücke: 1,12 eV) kann durch Temperaturerhöhung und die ionische Leitfähigkeit durch zunehmende Lithiierung von  $\approx 10^{-3} \text{ S/cm}$  auf  $10^2 \text{ S/cm}$  erhöht werden. [25]

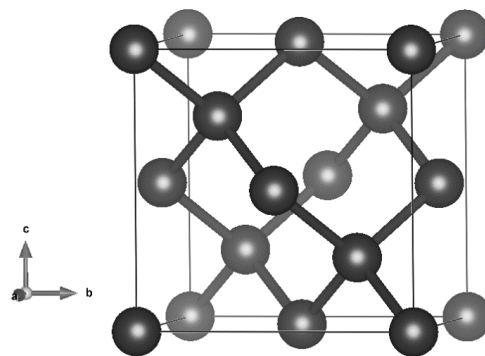


Abbildung 9: Kristallstruktur von  $\alpha$ -Silicium. [23]

**Elektrochemisch:** Die in der Lithium-Ionen-Technologie als negative Elektrode genutzten Materialien lassen sich in (1) Interkalations- (2) Konversions- und (3) Legierungs-Materialien einteilen, wobei Silicium zur dritten Kategorie zählt. Grundsätzlich ist der Lithiierungsmechanismus komplex und von den verschiedenen in Abbildung 10 dargestellten Faktoren abhängig.



Abbildung 10: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf den Lithiierungsprozess. [20,25,30]

Neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Siliciums nimmt beispielsweise die Temperatur Einfluss auf die Lithiierung. Der Spannungs-Plot und damit das elektrochemische Verhalten siliciumhaltiger Elektroden ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 11 veranschaulicht. [38] Bei 450 °C unterscheidet sich nicht nur der Lithiierungsmechanismus, sondern auch die Stöchiometrie der Phase bei maximalem Lithiierungsgrad ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  vs.  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ) und damit die spezifische Kapazität (3579 vs. 4200 mAh/g). [20,23,25] Die einzelnen Li-Si-Phasen bei 450 °C sind mit ihren physikalischen Eigenschaften in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der elektrochemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedener Lithium-Silicium-Phasen bei 450 °C. [25,39]

Silicium-Phase	Si-Atom Volumen [Å <sup>-3</sup> ]	Ausdehnung [%]	Gravimetrische Kapazität [mAh/g]	Volumetrische Kapazität [mAh/mL]	Lithiierungs- spannung [V vs. Li/Li <sup>+</sup> ]
Si	19,6	0	0	0	X
LiSi	31,4	60	954	1425	
Li <sub>12</sub> Si <sub>7</sub> /Li <sub>1,7</sub> Si	43,5	122	1635	1711	0,332
Li <sub>2</sub> Si	51	160	1900	1741	
Li <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> / Li <sub>2,33</sub> Si	51,5	163	2233	2009	0,288
Li <sub>13</sub> Si <sub>4</sub>	67,3	247	3100	2145	
Li <sub>15</sub> Si <sub>4</sub> / Li <sub>3,75</sub> Si	76,4	290	3590	2188	0,158
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub> / Li <sub>4,4</sub> Si	82,4	320	4200	2357	0,044

## ❖ Erste Lithiierung:



Während der Lithiierung werden auf Atomebene Si-Si-Bindungen durch die Lithium-Ionen gebrochen und diese - von Silicium-Atomen umgeben - in Cluster isoliert. Da für den Bindungsbruch eine hohe Aktivierungsenergie bzw. Lithium-Ionen Konzentration nötig ist, beginnt die Lithiierung bei Raumtemperatur erst bei einer Spannung von 170 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>. Anders als bei 450 °C ist die Bildung von intermetallischen Gleichgewichtskomponenten kinetisch gehemmt. Daher wird eine thermodynamisch ungünstigere, metastabile amorphe Lithium-Silicium (*a*-Li<sub>x</sub>Si)-Phase gebildet. [26,20,23,40] So erfolgt die Lithiierung kristallinen Siliciums kontinuierlich unter Bildung amorpher Silicide, was mit dem stufenfreien Spannungsprofil korreliert.

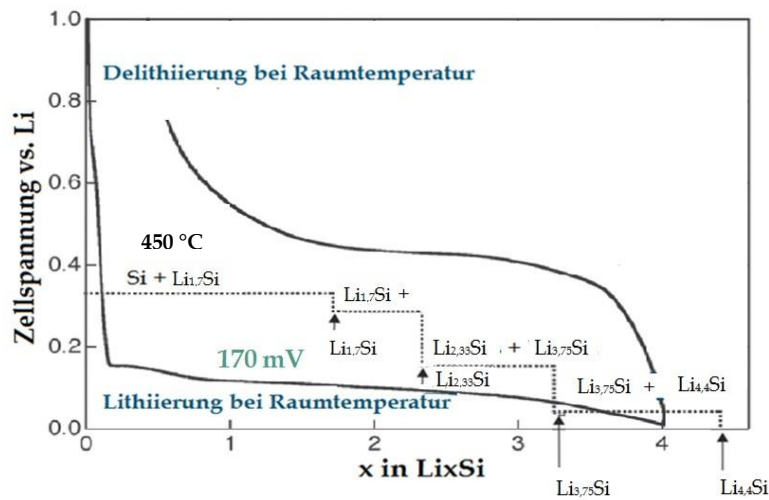


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Lithiierung einer Silicium-Anode anhand des Spannungsverlaufs bei Raumtemperatur (durchgezogene Linie) und bei 450 °C in Korrelation mit TEM-Aufnahmen, um die Amorphisierung des kristallinen Silicium(*c*-Si)-Partikels während des Prozesses aufzuzeigen. Reprinted from [40], Copyright (2019) with permission from Elsevier, [42]

Wird jedoch eine Spannung von 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> erreicht, rekristallisiert die hochlithiierte *a*-Li<sub>x</sub>Si- zu einer metastabilen *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>-Phase. Da die Silicium-Atome in der hochlithiierten *a*-Li<sub>x</sub>Si-Phase gut verteilt und gleichmäßig von Lithium-Ionen umgeben vorliegen, sind die elektronischen Strukturen und die lokalen Umgebungen der *a*-Si- und der *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>-Phase vergleichbar. So wird die thermodynamisch bevorzugte kristalline Phase anstelle der zuvor kinetisch begünstigten amorphen gebildet. [20,23,26]

## ❖ Fortlaufende Lithiierung:



Auch während der zweiten Lithiierung kristallisiert das *a*-Si zur *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>-Phase, sofern eine Spannung unter 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> erreicht wird. Da die Kristallinität des Ausgangsmaterials eine andere ist, unterscheidet sich die zweite Lithiierung von der Ersten. Es kommt zu einer Reaktion in fester Lösung, bei welcher die Lithiierung homogen durch das Partikel erfolgt. [20,23,26]

## ❖ Delithiierung:



Die Delithiierung von *a*-Si bzw. *c*-Si findet bei Spannungen von 0,3 V bzw. 0,45 V vs. Li/Li<sup>+</sup> statt. [20,23,26,[38,36,36] Es handelt sich dabei um einen elektrochemisch induzierten Prozess, da während der Delithiierung das thermodynamisch begünstigte *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> erneut amorphisiert.[23]

**Physikalisch:** Im vollständig lithiierten Zustand dehnt sich das Siliciumpartikel um 280 % aus, was bis hin zur Zellebene degradative Auswirkungen hat. Eine Reduzierung der Volumenausdehnung, deren Auswirkungen in Abbildung 12 (a) veranschaulicht sind, ist der Schlüssel für die Implementierung siliciumhaltiger Elektroden. [25,26,41]

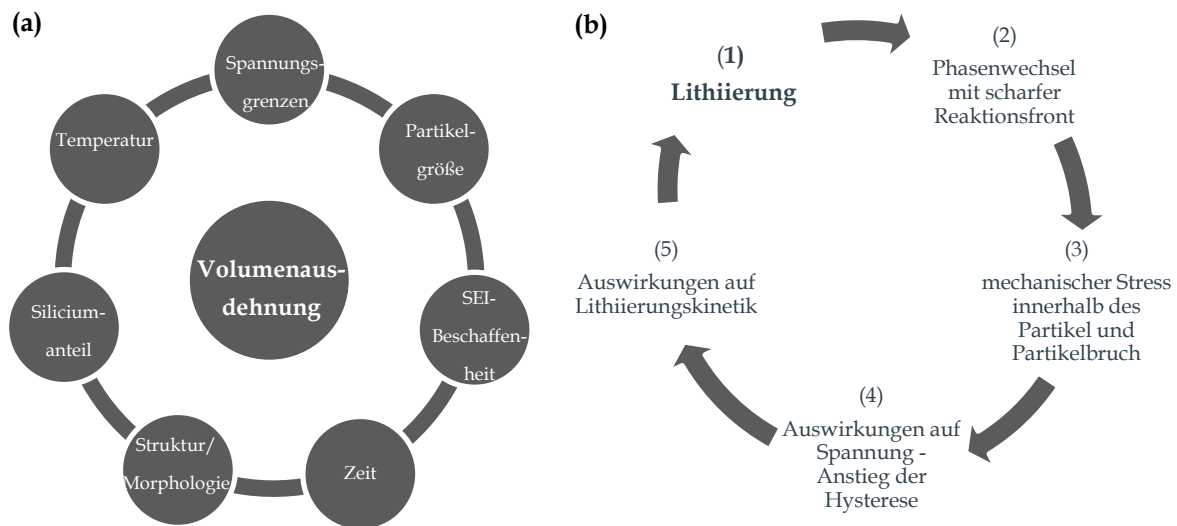


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Einflussfaktoren auf die Volumenausdehnung (a) und Zusammenhang zwischen physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften einer siliciumhaltigen Elektrode (b). [20,23,26,36,38]

Neben dem Verständnis für Expansion und Kontraktion sind die Auswirkungen der daraus resultierenden mechanischen Spannungen und deren Korrelation zur Elektrochemie von besonderem Interesse (s. Abbildung 12 (b)). Da für den Bruch der stabilen Siliciummatrix hohe Aktivierungsenergien nötig sind, entsteht während der **Lithiierung (Punkt 1)** von *c*-Si innerhalb des Partikels ein Lithium-Gradient und damit eine Reaktionsfront hoher Lithium-Konzentration (Stärke > 1 nm). [20,37,38,42] Die scharfe Reaktionsfront (**Punkt 2**) zwischen dem kristallinen Kern und der amorphen *a*-Li<sub>x</sub>Si-Hülle wurde von HUANG *et al.* und CUI *et al.* [25] mittels *in situ* TEM für Nanodrähte bzw. Nanopartikel nachgewiesen. Der lokale verhältnismäßig hohe Lithiierungsgrad führt zu einer besonders starken Ausdehnung an der Reaktionsfront, was wiederum zu enormen Unterschieden in der mechanischen Belastung zwischen innerem und äußerem Bereich führt (**Punkt 3**). [20,38] Auf die Partikeloberfläche wirkt eine expansive und auf die Grenzfläche eine hydrostatisch komprimierende Spannung von bis zu 1 GPa. [20] Die Partikel brechen in Folge der expansiven Belastung an der Partikeloberfläche, wodurch die mechanische Anspannung reduziert wird. [25] Der Partikelbruch ist während der ersten Lithiierung besonders ausgeprägt, was unmittelbar mit dem Phasenwechsel zwischen *c*-Si und *a*-Li<sub>x</sub>Si zusammenhängt. Anders als *a*-Li<sub>x</sub>Si verhält sich *c*-Si aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit entlang der verschiedenen kristallographischen Ebenen anisotrop. Die isotrope Ausdehnung von *a*-Si beruht hingegen auf begrenzter Lithium-Ionen Diffusion. [20,25]

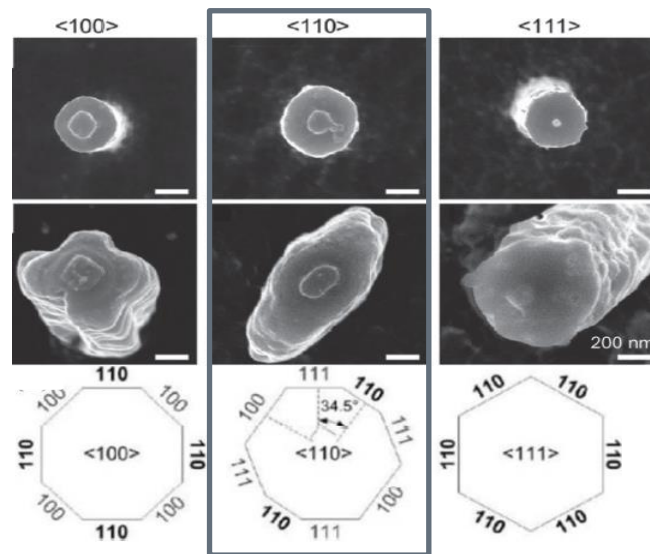


Abbildung 13: Darstellung der bevorzugten Ausdehnung von *c*-Si in  $\langle 110 \rangle$  während der Lithiierung. [25], reprinted with permission from [43]. Copyright (2019) American Chemical Society.

Laut CUI *et al.* [26] findet die Ausdehnung der *c*-Si-Partikel bevorzugt in der  $\langle 110 \rangle$  Richtung und gemäß HONG *et al.* [25] vermehrt in den  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 112 \rangle$  Orientierungen statt. Wie von LIU ET AL. mittels *in situ* TEM Messungen gezeigt, kommt es auf der Atomebene zu einem kontinuierlichen Abschälen der  $\{111\}$  kristallinen Phase und damit zur schrittweisen solid state Amorphisierung des Materials. Bei Spannungen unter 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> bzw. während der Rekristallisation von *a*-Li<sub>3,75</sub>Si zu *c*-Li<sub>3,75</sub>Si ist keine signifikante Volumenänderung zu beobachten. [23,44] Bei der zweiten Lithiierung liegt kein kristallines, sondern amorphisiertes Silicium vor. Inwieweit bei *a*-Si eine Zweiphasenreaktion eintritt, ist in der Literatur strittig. [20,45,46,47] Unter der Annahme einer Zweiphasenreaktion im ersten Zyklus und einer Einphasenreaktion in den Folgezyklen, ist die benötigte Energie, um die Si-Matrix zu brechen geringer und damit die Reaktionsfront sowie der Partikelbruch weniger stark ausgeprägt. [20,46]

Die enorme hydrostatische Belastung während der reversiblen Lithiierung nimmt Einfluss auf die GIBBS-Energie und damit auf die gemessene Spannung (**Punkt 4**). [20,48,49,50] Während der Lithiierung wird die Spannung durch die komprimierende Kraft gesenkt und während der Delithiierung durch die Expansive erhöht. Dadurch wird die Hysterese verstärkt, was sich zum einen negativ auf die Energieeffizienz niederschlägt und zum anderen die Bestimmung des Ladungszustands („state of charge“: SoC) der Zelle erschwert. [20,48] Neben der Spannung (**Punkt 4**) steht auch die Lithiierungsgeschwindigkeit in einem Zusammenhang mit der Volumenausdehnung (**Punkt 5**). [23] Sowohl für Nanopartikel als auch für Nanodrähte wurde keine konstante, sondern eine anfangs hohe und mit der Zeit abnehmende Lithiierungsgeschwindigkeit nachgewiesen. [20] Dies geht mit einer zu Beginn sehr schnellen und dann schlagartig moderaten Zunahme der *a*-Li<sub>x</sub>-Si-Hülle einher. [23] Da die Volumenausdehnung entlang der Reaktionsfront besonders stark ist, nimmt dort die hydrostatisch komprimierende Spannung [42] mit fortschreitender Lithiierung zu. Dadurch nehmen die thermodynamische Triebkraft [50] für eine Amorphisierung ins Innere des Partikels sowie die Lithiierungsgeschwindigkeit kontinuierlich ab. [20] Demnach wird der Zellbetrieb hinsichtlich der Ratenstabilität eingeschränkt und somit die weitere Lithiierung (**Punkt 1**) beeinträchtigt. [25,36] Silicium unterscheidet sich damit deutlich von anderen Aktivmaterialien in Batteriesystemen. [20]

### 2.3.2. Klassifizierung von Siliciummaterialien

Silicium-Kohlenstoffkomposite, Siliciumlegierungen und Siliciumoxide sind drei bekannte Klassen unter der Vielzahl verschiedener Siliciummaterialien. [25,20,23] In der Regel bestehen auch diese aus verarbeitetem bzw. modifiziertem nanoskaligem Silicium, welches weniger zu Partikelbruch neigt und eine schnelle Lithiumionendiffusion erlaubt. Die Reaktivität gegenüber dem Elektrolyten wird in Folge der kleineren aktiven Oberfläche des Gesamtpartikels im Mikromaßstab gemindert. [26] Komposite können neben dem CVD-Verfahren („chemical vapor deposition“) [52], durch Pyrolyse und mechanischer Behandlung in der Kugelmühle hergestellt werden. Graphit erlaubt aufgrund der elektrochemischen Aktivität gegenüber Lithium eine gute und gradientenfreie Lithiumionendiffusion innerhalb der Silicium-Kohlenstoff-Matrix, [26] verfügt jedoch über eine verhältnismäßig geringe spezifische Kapazität. Hingegen zeigen Legierungen eine hohe spezifischen Kapazität und sind zudem aufgrund der elektronsich leitfähigen Matrix und einer geringen Volumenausdehnung von Vorteil. Dabei können elektrochemisch inaktive Metalle wie Eisen und elektrochemisch aktive wie Zinn eingesetzt werden. So steht die amorphe Silicium-Legierung von 3M [41] nahe der industriellen Implementierung. Siliciumoxide (Suboxide  $\text{SiO}_x$  und das Monooxid  $\text{SiO}$ ) stehen laut dem Tenor diverser Konferenzen sowie der Ausrichtung verschiedener Aktiv- und Inaktiv-materialhersteller momentan im Fokus und zeigen im Verhältnis zu Elektroden anderer Siliciumarten eine wesentlich bessere Zyklenstabilität. [53] Während der ersten Lithiierung wird das amorphe Siliciumoxid zu einer aktiven amorphen Li-Si- und einer inaktiven Phase, bestehend aus Lithiumsilikaten und Lithiumoxid ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ ) umgesetzt. Die aktive Phase, welche einige Nanometer umfasst, ist in die inaktive eingebettet, welche die Lithium-Ionen Diffusion verbessert. Der Einfluss des Sauerstoffgehalts  $x$  in  $\text{SiO}_x$  wurde von TAKEZAWA *et al.* in einem Bereich zwischen  $x=0,8-1,1$  untersucht. Mit dem Sauerstoffgehalt nimmt der Anteil der inaktiven Phase zu, welche

- ❖ der Kristallisation der  $\alpha$ -LiSi-Legierung entgegenwirkt
- ❖ als Puffer der Volumenausdehnung fungiert
- ❖ den Partikelbruch mindert
- ❖ die Änderung chemischen Zusammensetzung der SEI während der Zyklierung reduziert.

So kann die reversible Lithiierung und Delithiierung mit erhöhtem Sauerstoffgehalt verbessert, die Retention optimiert und die SEI stabilisiert werden. [52] Da der Fokus dieser Arbeit auf der Korrelation der elektrochemischen Performance von LIB mit den Charakteristika des reinen Siliciums liegt, sollen Nanosilicium-Kohlenstoff-Kompositelektroden hergestellt und untersucht werden.

### 2.3.3. Stand der Forschung unter industriellem Gesichtspunkt

Zwar werden heute siliciumhaltige Anoden für die industrielle Anwendung wegen der möglichen Steigerung der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte als der „heilige Gral“ bezeichnet, doch haben die letzten 30 Jahre der Forschung und der heutige Stand zur Implementierung gezeigt, dass die Anwendung siliciumhaltiger Anoden in LIBs noch immer eine Herausforderung darstellt. [25]

So vielversprechend das Material auch zu sein scheint – oftmals werden die Abnahme der mittleren Spannung und die schwache volumetrische Kapazität in Bezug auf den Energiegewinn außer Acht gelassen. [26] Die volumetrische Energie ist nicht nur wegen des Anwendungsbezugs in der Automobilindustrie aufgrund des limitierten Platzes im Fahrzeug von Bedeutung [26,54], sondern gerade wegen der Volumenausdehnung des

Siliciums im Vergleich zu gravimetrischen Energie die kritischere Größe. Unter diesem Aspekt wäre weniger ein Vergleich der spezifischen, sondern vielmehr der volumetrischen Kapazität bezogen auf das Volumen des vollständig lithiierten Aktivmaterials, wie in Abbildung 14 dargestellt, sinnvoll. Hinzu kommt der hohe irreversible Kapazitätsverlust in Folge der anfänglichen SEI-Bildung und das inaktive Volumen der porösen Elektroden. [26] So kann die Kombination aus hohem ICL, hoher Porosität bzw. geringer Schüttdichte [19] und geminderter mittlerer Spannung letztlich, anders wie Abbildung 14 vermuten lässt, nicht zu einer deutlichen Steigerung, sondern vielmehr zu einer vergleichbaren volumetrischen Energie führen. [26,54]

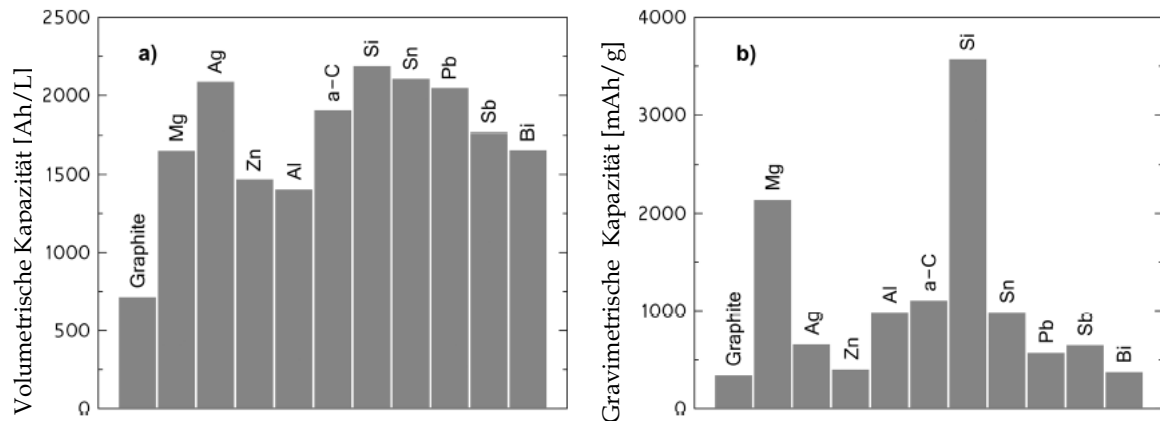


Abbildung 14: Schematische Gegenüberstellung von gravimetrischer und volumetrischer Kapazität im vollständig lithiierten Zustand verschiedener Anodenmaterialien, um die Unterschiede der Materialien untereinander und den Einfluss der Volumenausdehnung auf die volumetrische Kapazität deutlich zu machen. Volumetrische Kapazität (a) und gravimetrische Kapazität (b). Reprinted with permission from [26]. Copyright (2019) American Chemical Society.

Der Perspektive, durch die Verwendung verschiedener Siliciummaterialien die Energiedichte um bis zu 20 % steigern zu können, stehen folglich die Volumenausdehnung sowie die genannten Auswirkungen entgegen, welche es zu betrachten und deren Auswirkungen es gegenüber dem Energie-Profit abzuwägen gilt. In Abbildung 15 sind verschiedene Herausforderungen und die dazu bestehenden Ansätze aufgeführt. [26,55]

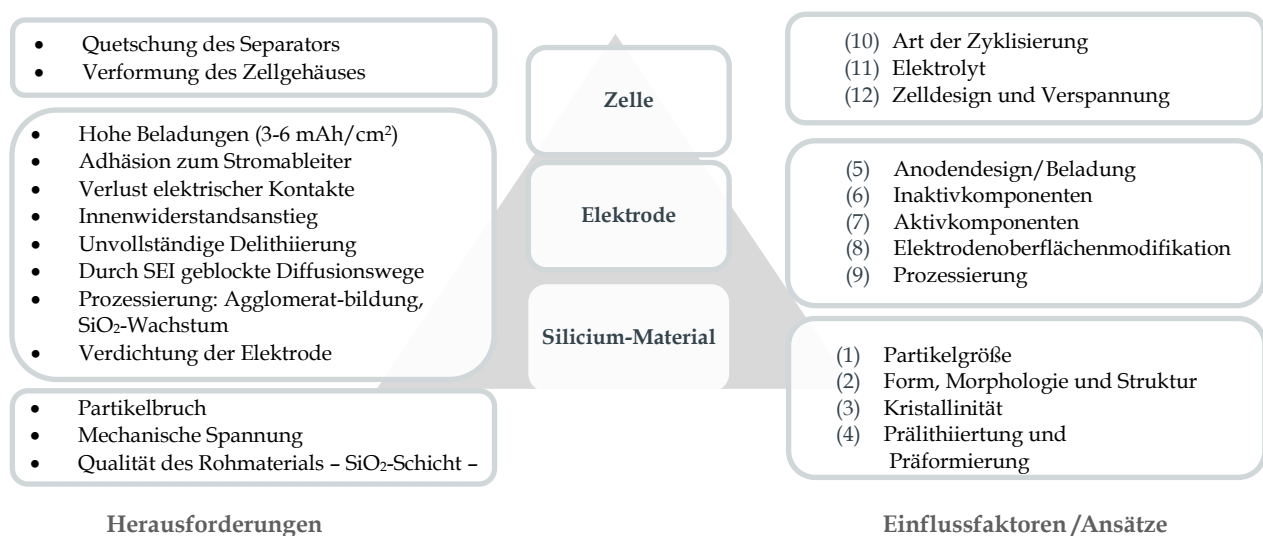


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Forschungsstands zur Veranschaulichung der Herausforderungen, welche bei der Implementierung siliciumhaltiger Anoden in LIB auftreten. In Abhängigkeit von Ausgangsmaterial, Elektrode und Zelle sind Ansätze (links) und Einflussfaktoren (rechts) gezeigt.



(1) **Partikelgröße:** Mit abnehmendem Partikeldurchmesser ist nicht nur die Lithiierungs-Kinetik wegen geringerer Lithium-Diffusionswege begünstigt, sondern auch der Partikelbruch weniger stark ausgeprägt. [25,36,37,56]

- ❖ **Kritischer Durchmesser von *c*-Silicium: 150 nm.** [18,25,37]
- ❖ **Kritische Größe von *a*-Silicium: 870 nm.** [25,46]
- ❖ **Kritischer Durchmesser von Silicium-Nanodrähten < 300 nm.** [25,26,57]
- ❖ **Kritische Filmdicke amorphen Siliciums auf rostfreiem Stahl: 100- 200 nm.** [25]

Unberücksichtigt dabei bleiben der verstärkte ICL in Folge der größeren aktiven Oberfläche und der kontinuierliche irreversible Kapazitätsverlust. [55]

(2) **Form, Morphologie und Struktur:** Über die Morphologie soll Raum für die Volumenausdehnung geschaffen, eine schnellere Lithiierungskinetik ermöglicht und damit die Zyklenstabilität gesteigert werden. [25]

- ❖ **1-Dimensionales Silicium:** Nanodrähte, Nanofasern und Nanotubes.
- ❖ **2-Dimensionales Silicium:** Dünnschichtelektroden enthalten weder Leitadditive noch Binder und dienen als Modellelektroden, um die Performance der Anoden unabhängig von der Inaktivkomponenten untersuchen zu können.
- ❖ **3-Dimensionales Silicium:** Core-shell, Yolk-shell, Nanoporöse Strukturen.

Letztlich zeigen sowohl die 1D als auch die 3D Materialien aufgrund ihrer großen aktiven Oberfläche einen hohen ICL und haben einen großen Nachteil hinsichtlich der volumetrischen Energiedichte in Folge der porösen Struktur. Zudem sind sie aufgrund des komplexen Herstellungsprozesses sehr teuer und daher auch aus wirtschaftlicher Sicht für die industrielle Implementierung unwahrscheinlich. [25]

(3) **Kristallinität:** Amorphes und kristallines Silicium unterscheiden sich in elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften. So ist ein Ansatz anstelle von kristallinem das weniger zu Partikelbruch neigende amorphe Silicium in „high-performance Li-Ionen-Batterien“ einzusetzen. [25,20,58,46,38,23,47]

Tabelle 2: Gegenüberstellung von Silicium-Materialcharakteristika in Abhängigkeit von der Kristallinität. [20,23,25,38,46,47,58]

	<i>a</i> -Si	<i>c</i> -Si
<b>Volumenausdehnung [%]</b>	Isotrop 280 Linear mit Li <sup>+</sup> - Gehalt	Anisotrop 280 Linear mit Li <sup>+</sup> - Gehalt
<b>Kritischer Durchmesser [nm]</b>	870	150
<b>Höchst lithiierte Phase</b>	Li <sub>2,5</sub> Si	Li <sub>3,75</sub> Si
<b>Elektrochemie der Lithiierung</b>	Einphasenprozess ohne Reaktionsfront	Zweiphasenprozess mit Reaktionsfront
<b>Delithiierungsspannung</b>	0,3 V vs. Li/Li <sup>+</sup>	0,45 V vs. Li/Li <sup>+</sup>
<b>Volumen</b>	um 25 %	>
<b>Partikelbruch</b>		<
<b>Elektronische LFK</b>		<
<b>Li-Ionen-Diffusion</b>		>
<b>Lithiierungsgeschwindigkeit</b>	Linear	Nichtlinear
<b>Lithiierung begünstigt</b>	Kinetisch	Thermodynamisch

Die Amorphisierung ist dennoch von der eingespeisten Lithiummenge – damit indirekt von der Spannung – und weniger von der Kristallinität des Ausgangsmaterials abhängig. [26,45] Unabhängig davon, ob von *c*-Si oder *a*-Si ausgegangen wird, kommt es bei einer Spannung von 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> zur Kristallisation bzw. Rekristallisation des Siliciums. [26,38]

(4) **Präliithierung:** Diese Technologie ist nicht nur aufgrund der potentiellen Verwendung von lithiumfreien Kathoden, wie Mangandioxid, Vanadium(V)oxid, Schwefel und O<sub>2</sub>, von Interesse, sondern bietet auch die Möglichkeit den ICL zu reduzieren und ein Lithium-Reservoir in der Anode zu schaffen. [25]

❖ **Elektrochemischer Ansatz:** Vor der Zellaassemblierung werden Lithium-Ionen elektrochemisch durch eine Lithium-Opferelektrode in die Anode eingespeist. [59]

❖ **Chemischer Ansatz:** Lithium-Ionen können beispielsweise durch den Einsatz von “stabilized lithium metal powder” (SLMP) oder “coated lithium powder” in die Elektroden eingebracht werden. Über einen zweistufigen Prozess haben Cui *et al.* ein Coating aus Lithiumfluorid (LiF) und Lithiumalkylcarbonaten ([CH<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Li]<sub>2</sub> / LiOCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) generiert. [60]

Ähnlich wie die Präliithierung soll bei der **Präformierung** der ICL reduziert werden, bevor die Elektrode in eine Vollzelle assembliert wird. Laut J. DÖLLE kann die Zyklenstabilität auch in Halbzellen durch eine präformierte SEI unter Nutzung einer Lithium-Opferelektrode – bei einer CV-Phase von einer halben Stunde bei 600 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> – und unter Verwendung einer Elektrolytzusammensetzung von 0,5 wt% Lithiumnitrat (LiNO<sub>3</sub>) sowie 1 wt% Lithium-bis(oxalat)borat (LiBOB) in 20 mL Fluoroethylencarbonat (FEC) deutlich optimiert werden. [61]

(5) **Elektrodenbeladung:** Zum einen ist es aufgrund der geringen Schüttdichte nanoskaligen Siliciums schwierig hochbeladene Anoden herzustellen, zum anderen zeigen sowohl die volumetrische und die gravimetrische Kapazität als auch die Zyklenstabilität eine starke Abhängigkeit von der Elektrodenbeladung. [54,62,63] So werden in den meisten Publikationen sehr dünne Elektroden mit einer Beladung geringer 0,5 mg/cm<sup>2</sup> untersucht, deren Zyklenstabilität sich nicht ohne weiteres auf aus industrieller Sicht interessante Elektroden hoher Beladung (Beladung: 3,0-4,0 mg/cm<sup>2</sup> (bei einer Elektrode von 1200 mAh/g; 3,6 – 4,8 mAh/ cm<sup>2</sup>) übertragen lässt.

(6) **Inaktivmaterial:** Es werden **Stromableiter** für eine bessere Adhäsion der siliciumhaltigen Elektrodenbeschichtung entwickelt. Die Delaminierung soll gemindert und dadurch die Lebensdauer erhöht werden. [63,64] Mit dem Ziel, eine elastische und zugleich stabile Elektrode mit minimaler irreversibler Verformung und einer stabilen Elektrodenarchitektur zu generieren, wird an elastischen und zugleich leitfähigen **Bindern** geforscht. [66,67,68,69,70,72,73] In in Kapitel 2.4.4 wird näher auf den Stand der Forschung hinsichtlich der Binderkomponente eingegangen. Durch den Einsatz verschiedener **Leitzusätze** sollen die geringe Leitfähigkeit des Siliciums und die Degradation der Leitpfade in Folge der Volumenausdehnung kompensiert werden. [25,74,75]

❖ **Carbon Nanotubes und Carbon Fasern**, wie „Multiwalled carbon nanotubes“ (MWNTs) und „Vapor-grown carbon nanofibers“ (VGCFs) für mikroskalige Si/C-Elektrodenpartikel. Bei nanoskaligem Silicium hingegen verliert der Einsatz verschiedener Leitruße, außer reduzierte Graphenoxide [76,77] an Einfluss. [38,25,77–79]

❖ **Carbon Black** muss mit einem hohen Gehalt von bis zu 40 % eingesetzt werden, um ein gutes elektrisches Netzwerk zu generieren und damit eine ausreichend hohe Kapazitäten zu erzielen. [25,30]

❖ **Graphen** bildet ein leitendes Netzwerk und ermöglicht trotz hoher Massenbeladung eine Reduktion des Lithium-Ionen-Transferwiderstands. [25,80] Neben den hohen Kosten kommt es zu einer verschlechterten ICL in Folge der vergrößerten Oberfläche.

(7) **Aktivmaterial:** Durch das Beimengen von Aktivkomponenten, wie Sn, Silber (Ag) sowie Eisen (Fe) und Kohlenstoffen (C) sowie Titan (Ti) soll durch die Generierung einer Matrix die Volumenänderung abgefangen und damit die Elektrode als Ganzes geschützt und Rissbildung vermindert werden. [25,74,81,82,83,84,85]

(8) **Elektrodenoberflächenmodifikation:** Ein Schlüsselfaktor liegt in der SEI-Stabilisierung. [48] Da die SiO<sub>2</sub>-Schicht auf der Siliciumpartikeloberfläche an der SEI-Bildung beteiligt ist, besteht eine Möglichkeit, darin diese Oberfläche zu beschichten. In Kapitel 2.5.2 wird im Detail auf diesen Ansatz eingegangen. [31,71,86,54,155,167]

(9) **Prozessierung:** Eine homogene Verteilung der Komponenten und eine optimale Anbindung der Partikel untereinander sind fundamental. Da beide Punkte auf die Pastenprozessierung zurückgehen, gilt es diese an das verwendete Material sowie den Massenanteil anzupassen. Einfluss nehmen dabei die Oberflächeneigenschaften des Materials, wie die BET-Oberfläche, die Partikelgröße und deren Verteilung sowie die chemischen Oberflächen-Gruppen. [25,55,77]

❖ **Lösungsmittel:** Aus umwelttechnischen und wirtschaftlichen Gründen werden die Anoden anders als die Kathoden heute vermehrt auf Wasser- und nicht mehr auf N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)-basis prozessiert. Bei wässriger Prozessierung besteht nach LUCHT *et al.* die Möglichkeit des SiO<sub>2</sub>-Schicht-Wachstums im Zuge der Prozessierung und damit einer potentiellen Verschlechterung der Kapazität und Lebensdauer. [36]

❖ **Dispergiermittel:** Sowohl Ethanol (EtOH) in einem Verhältnis von 30:70 in Wasser als auch die Verwendung von Poly(acryl-co-malein)säure (PAMA) soll laut LESTRIEZ *et al.* die Stabilität der Paste sowie die Dispersion verbessern und damit die Zyklenstabilität optimieren. [55,77]

❖ **Kalandrierung:** Verschiedene Publikationen haben gezeigt, dass die Zyklenstabilität verpresster Elektroden verhältnismäßig geringer ist und damit die Porosität – als Puffer der Volumenausdehnung – und die Porenverteilung eine kritische Größe und stark vom verwendeten Siliciummaterial abhängig sind. [55,87]

(10) **Zyklisierung:** In Folge der Korrelation zwischen Volumenausdehnung der Elektrode und der eingespeisten Lithiummenge, kann durch kapazitätslimitiertes Zyklisieren die Ausdehnung reduziert und die kritische Zweiphasenbildung für Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> verhindert werden. [38,27,41,45] Es besteht Uneinigkeit hinsichtlich der unteren Spannungsgrenzen:

❖ 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> wurden von LI *et al.* haben mittels *in-situ* XRD gezeigt. [88]

❖ > 170 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> laut BRETT *et al.* und OBROVAC *et al.* [26,45]

❖ 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> [38]

(11) **Elektrolytoptimierung:** Mit dem Ziel, eine stabile und zugleich flexible SEI mit guter Adhäsion und geringem Durchtrittswiderstand zu generieren, gelten momentan die Additive FEC und Vinylcarbonat (VC) bei siliciumhaltigen Anoden als konkurrenzlos. [36,65,89,90,91,92,93] In Kapitel 2.5.2 wird dieser Punkt im Zusammenhang mit der SEI-Thematik im Detail vorgestellt.

## 2.4. Binder für siliciumhaltige Anoden

In Folge der enormen Volumenausdehnung siliciumhaltiger Elektroden kommt der Optimierung von Bindersystemen zur Generierung einer elastischen und zugleich stabilen Elektrode mit minimal irreversibler Verformung und einer stabilen Elektrodenarchitektur, eine besondere Bedeutung zu. [66,67,77] Nicht nur die steigende Anzahl der Publikationen, sondern auch das ständig optimierte Produktportfolio von Binderherstellern für die Anwendung in siliciumhaltigen Anoden sprechen für das Potential der Optimierung der Zellperformance durch die Binderentwicklung. [18,55,67] Da es sich beim Binder um eine inaktive Komponente in der Zelle handelt, sollte sein Anteil in Hinblick auf den Innenwiderstand und die gravimetrische Energiedichte so hoch wie nötig und dabei gleichzeitig so gering wie möglich sein. [33] Im Fall siliciumhaltiger Elektroden ist jedoch ab einem Anteil von 33 wt% Silicium ein hoher Binderanteil (33-56 wt%) zwangsläufig notwendig, um die Integrität der Elektrode trotz Volumenausdehnung intakt zu halten. [87,94]

### 2.4.1. Anforderungen an die Binderkomponente

Neben einer **(1)** guten Adhäsion zum Ableiter und einer guten Kohäsion mit den anderen Elektrodenkomponenten soll der Binder **(2)** mechanisch stabil sein bzw. die Volumenausdehnung durch seine „stretching“ oder „self-healing“-Eigenschaften die Elektrodenarchitektur erhalten. Das Bindersystem soll **(3)** die Partikel möglichst homogen bedecken, um die Zersetzung des Elektrolyten und damit den Innenwiderstand zu reduzieren. [55,77,33] Bezüglich **Punkt (2)** besteht in der Literatur kein allgemeiner Konsens. Dabei ist die prinzipielle Frage, ob es besser ist, einen steifen Binder, welcher erst gar keine Volumenänderung zulässt [70,74], oder vielmehr ein elastisches Bindersystem mit einer gewissen Toleranz gegenüber der Volumenausdehnung zu nutzen. [67,69] Auf diese Frage wird im weiteren Verlauf näher eingegangen. In Anbetracht von **Punkt (3)** wäre es wünschenswert, einen sowohl elektronisch als auch ionisch leitenden Binder nutzen zu können, um die Polarisierung der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode zu reduzieren und damit den Innenwiderstand gering zu halten. [33,77]

### 2.4.2. Einflussfaktoren des Binders auf die Zyklenstabilität

Das Bindersystem nimmt über die Beschaffenheit der Paste auf die mechanischen Eigenschaften der Elektrode Einfluss, und damit auf die Performance der Elektroden. [72,94] So ändert sich die Konformation des Binders in Abhängigkeit vom Massenanteil, der Kettenlänge sowie des Substitutionsgrads (Degree Of Substitution „DS“), und damit die Rheologie der Paste, die Porosität und das elektrische Netzwerk innerhalb der Elektroden. [17] Die Einflüsse der Bindereigenschaften auf den Bindungsmechanismus sind in Abbildung 16 oben und die indirekte Korrelation mit der Zyklenstabilität im unteren Teil dargestellt. Neben den direkten Auswirkungen der Bindercharakteristika **(1-3)**, sind die der Paste **(4)**, sowie der Prozessierung **(5)** und der Korrelation zwischen Binder und Aktivmaterial **(6-7)** in Zusammenhang mit den Auswirkungen auf die Elektrodenpaste und die Performance der Zelle gezeigt.

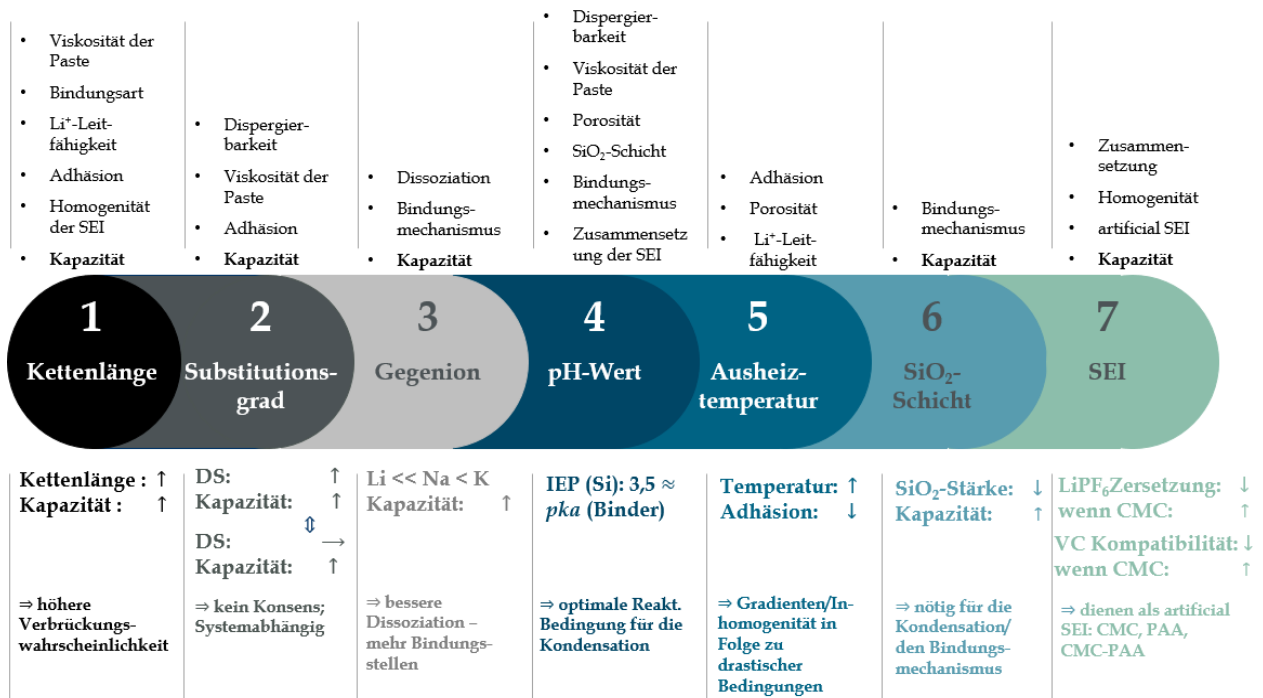


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Bindercharakteristika und deren Einfluss auf verschiedene Zellparameter (oben) und die entsprechende Korrelation (unten). [66,67,68,69,70,72,73,98-103]

Eine besondere Bedeutung kommt dem pH-Wert der Paste zu. Dieser nimmt nicht nur Einfluss auf den Bindungsmechanismus, sondern auch auf die Viskosität der Paste und damit auf die Porosität sowie die Homogenität der Komponentenverteilung. [28,55,104] So haben MAZOUZI *et al.* selbst für den Fall von mikroskaligem Silicium eine Steigerung der Performance für eine auf pH=3 gepufferte Elektrodenpaste gezeigt. [55,67,74,77,105] Der isoelektrische Punkt (IEP) von Silicium liegt bei einem pH-Wert von 3,5, genauso wie die Säurekonstante (*p<sub>ka</sub>*) von CMC. Somit beträgt das ZETA-Potential bei diesem pH-Wert null und die Silanol- als auch die Carboxylatgruppen liegen bei einem pH-Wert geringer pH=3,5 protoniert vor. [54] Zwar herrschen unter diesen Bedingungen optimale Voraussetzungen für eine Kondensation zwischen den Silanol- und Carboxylatgruppen, jedoch neigen die Komponenten bei geringem ZETA-Potential ebenfalls zur Agglomeration und Ausflocken. [77,101,106]

### 2.4.3. Bindungsmechanismen zwischen Silanol- und Carboxylatgruppen

Wird von der Verwendung einer organischen Säure als Binderkomponente ausgegangen, bestehen in der Literatur derzeit Theorien zu zwei verschiedenen Mechanismen, welche in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Bindungsarten führen. [63] Die Siliciumpartikel sind durch eine teils hydrolysierte SiO<sub>2</sub>-Schicht passiviert und mit terminalen Hydroxylgruppen bestückt. [101] Die Polymerketten der Binder, wie CMC und PAA, enthalten polare Gruppen, welche inter- und intramolekular über H-Brückenbindungen mit den Aktivmaterialien wechselwirken können. [107,108,109]

**Mechanismus 1: Veresterung – Kovalente Bindung:** Zunächst wechselwirken die Silanol-Gruppen des Siliciums mit den Carboxyl-Gruppen der polymeren Binder über Wasserstoffbrückenbindungen. Darauf folgt die Kondensation zwischen Silicium und den Binderkomponenten unter Bildung einer kovalenten Bindung, welche bei einem pH-Wert von 3 bevorzugt stattfindet. [36,101, 110-116] Ist der pH-Wert von 3 mittels gepufferter Lösung eingestellt, sind optimale Bedingungen für eine Kondensation gegeben. [107]

**Mechanismus 2: „Self healing“ Ion-Dipol-Wechselwirkung – Wasserstoffbrückenbindung:** Diese Hypothese beschreibt eine schwache Bindung zwischen den Polymerketten und den Siliciumpartikeln über Wasserstoffbrückenbindungen, welche mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR)-Spektroskopie bestätigt wurde. [55,102,116] Polysaccharide verfügen in Folge einer starken Ion-Dipol-Wechselwirkung über eine gute Adhäsion zwischen den einzelnen Binderketten, dem Silicium und zum Stromableiter. [36] Die Ion-Dipol-Wechselwirkung ist im Verhältnis zur kovalenten Bindung zwar wesentlich schwächer, jedoch stark genug, um die primäre Elektrodentextur zu bilden und zu stabilisieren. Zudem ist sie schwach genug, um bei mechanischem Stress nachzugeben und zu brechen. [17] Da Wasserstoffbrückenbindungen neu gebildet werden können, bewahren sie nahezu dynamisch durch einen „self-healing“ Prozess bei starker Volumenausdehnung die elektronische und mechanische Integrität der Elektrode. [17,55,63,68]

### 2.4.4. Stand der Forschung zu wässrigen Bindersystemen

Das bisher für konventionelle Anoden und Kathoden eingesetzte Polyvinylidendifluorid (PVDF) führt bei siliciumhaltigen Elektroden zu einer schlechten Zyklenstabilität, was zum einen an den schwachen VAN DER WAALS-Kräften zwischen Silicium und den Fluor- bzw. Wasserstoffatomen des PVDFs und zum anderen an der hohen Verformbarkeit des PVDFs in Folge der Plastifizierung im Elektrolyten liegt. [36,63,90,117,118] Aus diesem Grund kann PVDF bei großer Volumenänderung die Elektrodenintegrität sowie die elektrische Leitfähigkeit nicht aufrechterhalten und ist damit für die Anwendung siliciumhaltiger Anoden unbrauchbar. [77] Leitfähige Bindersysteme sind neben aromatischen Polyimiden [115,119,120], Polypyrrole, Polyaniline und Poly(3,4-ethylen-dioxythiophen). [33]

Polyimide verfügen nicht nur über eine ausgezeichnete Flexibilität, sondern auch über eine starke Adhäsion zum Stromableiter und über eine gute Benetzung der Oberfläche. [115,120] Selbst beim Einsatz von mikroskaligen Siliciumpartikeln führt laut ISHIKAWA *et al.* die Verwendung von Polyimiden zu einer deutlichen Verbesserung der Performance. [16] RYOU *et al.* entwickelten durch Modifizierung eines Polyimids ein thermisch stabiles und adhäsionsstarkes Copolyimid (P84) mit hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften. [18] Da aus nachhaltigen und zugleich wirtschaftlichen Gründen das kommerziell eingesetzte Lösungsmittel NMP weitestgehend durch Wasser ersetzt werden soll, werden die lediglich in NMP löslichen Polyimide nicht weiter betrachtet. Abbildung 17 gibt einen umfassenden Überblick über auf Wasserbasis hergestellte Bindersysteme. [36]

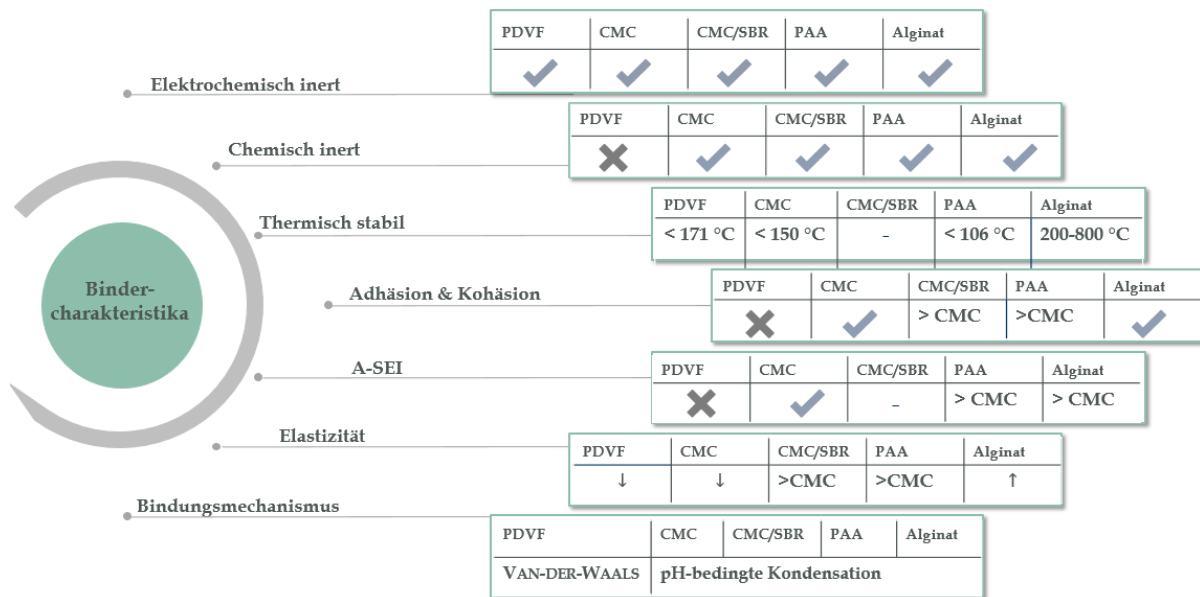


Abbildung 17: Gegenüberstellung wasserbasierter Bindersysteme im Vergleich zu kommerziell eingesetztem PVDF in Hinblick auf relevante Eigenschaften bzw. Anforderungen für siliciumhaltige Elektroden.<sup>[17,36,55,72,73,77,87,90,101,121-124]</sup>

Die Lebensdauer siliciumhaltiger Elektroden wurde durch den Einsatz von Polyacrylsäure (PAA), Alginat und Carboxymethylcellulose (CMC) gesteigert.<sup>[125,126]</sup> Zwar kann es bei der Verwendung wasserbasierter Binder in Folge von Nebenreaktionen und unter Bildung von Wasserstoff und Siliciumoxid zur Verstärkung der SiO<sub>2</sub>-Schicht kommen, doch wird im Folgenden aufgrund der überwiegenden Vorteile der Fokus auf wasserbasierte Binder gesetzt.<sup>[36]</sup>

Ein Ansatz ist, durch die Kombination verschiedener Binder ein Bindernetzwerk zu generieren, in welches das Aktivmaterial eingebettet ist.<sup>[86]</sup> Auf diese Weise soll vermieden werden, dass die Binderketten während der Volumenänderung aneinander vorbeigleiten und so die irreversible Verformung der Elektrode reduziert werden.<sup>[63]</sup> CHOI *et al.* und HWANG *et al.* haben jeweils CMC und PAA miteinander kombiniert.<sup>[33]</sup> Bei der Verwendung von 60 wt% Silicium mit einem Durchmesser von unter 100 nm konnte in einem Spannungsfenster von 5 mV bis 2,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> eine irreversible Verformung von 35 % (vgl. 130 % im Fall von PVDF) erzielt werden.<sup>[36,87]</sup> TANG *et al.* untersuchten eine Kombination von Polyvinylalkohol (PVA) und PAA im Verhältnis von 1:9. Auch sie nutzten 60 wt% Silicium mit einer Partikelgröße von 30 bis 100 nm und zeigten eine irreversible Verformung der Elektrode von 4,5 % im Fall von PVA/PAA und jeweils eine von 19,7 % bzw. 16,5 % bei der Verwendung von PVDF und CMC.<sup>[63]</sup>

Weitere Kombinationen, wie Polyamide-Imid (PAI) und PAA sind bekannt.<sup>[72]</sup> Letztlich geht aus Abbildung 17 hervor, dass der ideale und auf alle Siliciumsysteme anwendbare Binder bislang nicht erforscht wurde.

## 2.5. Die Solid Electrolyte Interface

Während der ersten Zyklen bildet sich anodenseitig aufgrund thermodynamischer Instabilität der Elektrolytkomponenten gegenüber der polarisierten Elektrode die sogenannte Solid Electrolyte Interface. In Folge elektrochemischer Reduktion von Lösungsmittel, Leitsalz, Additiven und Verunreinigungen werden hierbei Lithium-Ionen als Bestandteil der SEI irreversibel gebunden. [127] So geht die SEI-Bildung bereits zu Beginn des Zellbetriebs mit einem Kapazitätsverlust einher. Die kinetisch<sup>13</sup> selbstlimitierende Bildung des Grenzfilms macht die Nutzung reversibler Kapazität in den Folgezyklen erst möglich und ist damit für den Zellbetrieb essentiell. Aufgrund der elektronisch isolierenden Eigenschaften der SEI wird während der Zyklisierung weiterer Elektrolytreduktion entgegengewirkt und durch ihre ionische Leitfähigkeit Lithium-Ionen-Diffusion ermöglicht. [128-130] Aus diesem Grund und wegen des Einflusses auf die Zellalterung bzw. die Zellperformance, nimmt die SEI eine Schlüsselfunktion in der LIB-Technologie ein. [22,24,25,128] Im Fall siliciumhaltiger Anoden kommt die Rolle der SEI verstärkt zum Tragen, da neben dem ICL auch während der Zyklisierung in Folge der enormen Volumenausdehnung der Partikel bzw. des Atmens der Elektrode die SEI bricht und kontinuierlich anwächst. Da es sich bei der LIB um kein kontinuierliches System handelt, sondern die Lithium-Ionen durch die Kathode bei der Assemblierung der Zelle in das System eingebracht werden, hat der ICL zum einen eine verminderte Energie- und zum anderen eine geringere Leistungsdichte zur Folge. Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, ist für die Energiedichtensteigerung eine Reduktion des ICL nötig. Dieser ergibt sich – wie in Gleichung (2-10) beschrieben – zwar zum größten Teil aus dem Kapazitätsverlust bei der SEI-Bildung,  $Q_{SEI}$ , setzt sich jedoch noch aus weiteren Nebenreaktionen zusammen:

$$Q_{IR} = Q_{SEI} + Q_{SP} + Q_U + Q_T \quad (2-10)$$

Neben dem  $Q_{SEI}$ , tragen  $Q_U$  (experimentelle Bedingungen) sowie  $Q_{SP}$  (Bildung löslicher Reduktionsprodukte) und  $Q_T$  (Lithium-Ionen-Trapping) zum Lithium-Ionenverlust bei. [22] Speziell im Fall siliciumhaltiger Elektroden ist der ICL mit 20 %- 80 % wesentlich größer als bei graphithaltigen Elektroden (2 %- 5 %). So sind laut BRETT die unvollständige Delithiierung der Elektroden während der Zyklisierung in Folge des Widerstandsanstiegs und damit  $Q_U$  und  $Q_T$  eine gravierende Herausforderung. [22,36] Laut HONG *et al.* kann der ICL während des ersten Zyklus 30 % betragen. Zehn Prozent gehen auf die SEI-Bildung zurück und die restlichen 20 % sind auf Kontaktverluste in Folge der Volumenausdehnung und Agglomeration während des ersten Ladens zurückzuführen. [124,127]

---

<sup>13</sup> **Kinetisch selbstlimitierend:** Durch die SEI-Bildung steigt der elektronische Widerstand an, wodurch sich das Potential an der Graphitoberfläche in das Stabilitätsfenster des Elektrolyten verschiebt und dieser demzufolge nicht weiter elektrochemisch zersetzt wird. [22,24,128]



### 2.5.1. Formierungsprozess, Zusammensetzung und Aufbau

Der Formierungsprozess ist sehr komplex und von einer Vielzahl von Einflüssen abhängig. Während des ersten Ladens einer LIB kommt es zwischen Lösungsmittel, Salz, Additiven und Verunreinigungen, wie Spuren von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu verschiedenen reduktiven Konkurrenzreaktionen an der Anodenoberfläche. Die jeweiligen Reaktionsraten sind vom reduktiven Potential, von der Aktivierungsenergie, sowie der Stromaustauschdichte und damit von den in Abbildung 18 dargestellten Parametern abhängig. Die unterschiedlichen Reaktionsraten beeinflussen die Beschaffenheit und die Zusammensetzung der SEI. [22,128]

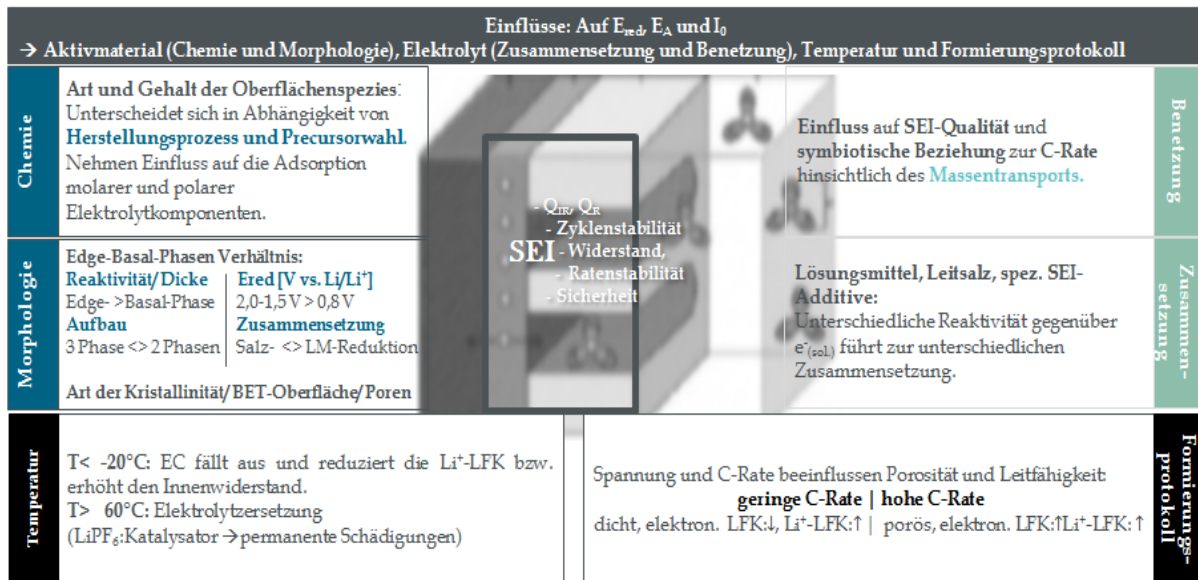


Abbildung 18: Einflussfaktoren auf die Reduktionsspannung, die Stromdichte sowie die Aktivierungsenergie und damit auf die Beschaffenheit der SEI (in Blau sind die Einflüsse des Aktivmaterials und in Rot die des Elektrolyten gezeigt). [110,126,127,130-138]

Hinzu kommen synergetische Effekte hinsichtlich der SEI-Beschaffenheit aus der Wahl anderer Elektrodenkomponenten wie dem Binder, welche bislang noch nicht ausreichend untersucht wurden. So könnten die funktionellen Carboxyl-Gruppen der Binder durch die Veränderung der Oberflächenchemie der Siliciumpartikel in Folge chemischer Nebenreaktionen Einfluss auf die SEI nehmen. Um dies zu vermeiden, werden häufig binderfreie Modellelektroden zu Oberflächenuntersuchungen herangezogen. Die Wahl eines anderen Binders würde laut JAUMANN *et al.* nicht die gesamte Struktur der SEI ändern, sich jedoch zumindest indirekt durch Unterschiede im Schwellverhalten der Elektroden auf ihre Zusammensetzung, Morphologie und Dicke auswirken. [140]

Speziell im Fall von siliciumhaltigen Elektroden ist die Oberflächenchemie besonders durch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht geprägt. In Folge der Bildung elektrochemisch inaktiver Spezies wie  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  korreliert der ICL – bei vergleichbarer Zusammensetzung der SEI – mit dem Sauerstoffgehalt. [52] Inwiefern die Kapazität aus  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  während der Zyklisierung reversibel nutzbar oder irreversibel verloren ist, besteht allgemeine Uneinigkeit.

Die Zusammensetzung der SEI wird maßgeblich durch die Wahl des Elektrolyten und des verwendeten Aktivmaterials bestimmt. Der Formierungsprozess lässt sich in Abhängigkeit von der Spannung unter Berücksichtigung der Morphologie des Aktivmaterials in verschiedene Schritte einteilen und wird im Folgenden am Beispiel kohlenstoffhaltiger Elektroden vorgestellt.

**Formierungsprozess:** Bei hohen Spannungen an der Anode migrieren Elektronen zum Elektrolyten und die von durchschnittlich vier Lösungsmittelmolekülen solvatisierten Lithium-Ionen zur Elektrodenoberfläche. Es werden zunächst diffuse, im Elektrolyten lösliche organische Verbindungen geringer ionischer Leitfähigkeit gebildet, welche gerade bei positiveren Potentialen zurück in den Elektrolyten diffundieren. [22,128]

❖ **Schritt: OCV - 0,25 V vs. Li/Li<sup>+</sup>** Aufgrund der vermehrt auftretenden Oberflächendefekte an der prismatischen Ebene (Edge-Plane) (s. Abbildung 7) sowie des geringeren elektronischen Widerstands gegenüber solvatisierten Lithium-Ionen ist die reduktive Zersetzung des Leitsalzes bzw. der SEI-Additive unter Bildung anorganischer Komponenten wie LiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiF energetisch begünstigt und beginnt dort bereits zwischen 2,0 und 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. [128] In Folge des daraufhin zunehmenden Widerstands beginnt aus kinetischen Gründen ab Spannungen von 0,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> die SEI-Bildung an der Basalebene (Basal-Plane) unter Zersetzung des Lösungsmittels und Bildung diffuser, organischer Lithium-Alkali-Carbonat-Verbindungen. [128,141] Da Prinzipiell – wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben – über diese Oberfläche keine Interkalation erfolgt bzw. die Fläche nicht vor Exfoliation geschützt werden muss, sollte der ICL dort so gering wie möglich gehalten werden. Bei Spannungen geringer 0,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup> erfolgt der maßgebliche Teil der SEI-Bildung. [128]

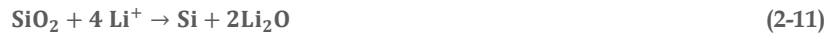
❖ **Schritt: 0,25 V – 0,04 V vs. Li/Li<sup>+</sup>** Anders als bei metallischem Lithium erfolgt die SEI-Bildung bei kohlenstoff- und siliciumhaltigen Elektroden [127] parallel zur Lithiierung, was im Fall von Graphit in Folge unvollständiger SEI-Bildung zur Exfoliation führen kann. [128] Aufgrund der kinetischen Selbstlimitierung der SEI-Bildung erfolgen in diesem Schritt aufgrund der fehlenden Triebkraft Nebenreaktionen lediglich zum Teil unter Bildung diffuser Polymere und metastabiler Lithium-Alkali-Carbonate, welche im weiteren Verlauf unter Gasbildung zu LiO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> weiterreagieren.

Der Formierungsprozess und die in Abbildung 18 dargestellten Parameter nehmen Einfluss auf die Zusammensetzung und den Aufbau der SEI, welcher in Abbildung 19 im Zusammenhang mit den Komponenten einer kohlenstoffhaltigen Elektrode unter Verwendung eines LiPF<sub>6</sub>-haltigen organischen Elektrolyten dargestellt ist.

Aktivmaterial: Silicium, Graphit, Lithium			Anorganische Schicht [nm]		Organische Schicht [µm]	
			PEO		ROLi/ROCO <sub>2</sub> Li	
			[CH <sub>2</sub> OCO <sub>2</sub> Li] <sub>n</sub> /LiOCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			
Thermodynamik	endotherm	endotherm	endotherm	exotherm	exotherm	exotherm
Dicht   Porös	kristallin   ✗	kristallin   ✗	kristallin   ✗	diffus   ✓	diffus   ✓	diffus   ✓
Flexibel   Mechanisch	✗   stabil	keine Info   stabil	✗   keine Info	✓   instabil	✓   instabil	✓   instabil
Lithium-Ionen-Leitfähigkeit	gering ~10 <sup>-31</sup> S/cm	gut ~10 <sup>-3</sup> S/cm	gut	schlecht	gut	gut
Elektronisch isolierend	Isolierend ✓	passivierend, nicht isolierend	✗	✗	✗	✗
Chemischer Schutz	✓	✓	✗	✗	✗	✗
Löslichkeit im Elektrolyt   kathodenseitige Abscheidung	unlöslich: s=0,35 g/L	unlöslich: s<1g/L	unlöslich: s<0,05g/L	löslich	schwach löslich	löslich
Bewertung in Bezug auf Zyklenstabilität	Wichtige Komponente	Wichtige Komponente	Allein nicht ausreichend	Allein nicht ausreichend	Allein nicht ausreichend	Allein nicht ausreichend

Abbildung 19: Schematischer Aufbau und Zusammensetzung der SEI sowie die Darstellung verschiedener Materialcharakteristika der einzelnen Bestandteile im Vergleich. [142]

**Zusammensetzung:** Die Zusammensetzung der SEI siliciumhaltiger Elektroden unterscheidet sich kaum von der kohlenstoffbasierter Elektroden. [142] Ein Unterschied liegt in dem Vorkommen von  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  in Folge von Nebenreaktionen der  $\text{SiO}_2$ -Schicht, [95] welche an folgenden Reaktionen teilnehmen kann: [140]



Durch eine Kombination aus XPS, IR und RAMAN konnten LiF,  $\text{Li}_x\text{PF}_y$ , Lithiumalkylcarbonate sowie lithiumhaltige Fluorosilikate  $\text{Li}_x\text{SiF}_y$  und mittels *ex situ*  $^7\text{Li}$  MAS NMR LiF und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf der Oberfläche siliciumhaltiger Elektroden nachgewiesen werden. Außerdem wurden fluoridhaltige Siliciumoxid-Verbindungen ( $\text{SiO}_x\text{F}_y$ ) aus der Reaktion der  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit  $\text{HF}$ <sup>14</sup> identifiziert. Mittels *in situ* ATR-FTIR in Kombination mit Cyclovoltammetrie (CV) und Chronoamperometrie (CA) konnten KOMVOPOULOS *et al.* die SEI-Bildung in Abhängigkeit von der Spannung und während der Zyklisierung abbilden. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht hat im Fall DEC/EC-basierter Elektrolyte eine katalytische Wirkung auf die DEC-Reduktion, sodass bei Spannungen unterhalb von 1,3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zunächst Diethyl-2,5-dioxahexan-dicarboxylat (DEDOHC) mit schlechter ionischer Leitfähigkeit gebildet wird. In den folgenden Zyklen besteht damit die SEI elektrolytseitig maßgeblich aus DEDOHC und elektrodenseitig aus  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ . Nach der Formierung ist das lithiierte Silicium bei geringeren Spannungen (5 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>) in Folge der enormen Volumenausdehnung mit dem Elektrolyten in Kontakt und die katalytische Wirkung der Oxidschicht zweitrangig, sodass EC zu Lithiummethylenecarbonat guter ionischer Leitfähigkeit reduziert wird. [143]

**Aufbau:** Wie aus Abbildung 19 hervorgeht, besteht die SEI vereinfacht aus zwei Schichten, elektrodenseitig anorganischer Komponenten und elektrolytseitig organischer Verbindungen. Unter realen Bedingungen führen Nebenreaktionen, Verunreinigungen und eine uneinheitliche Stromverteilung zu Abweichungen von dieser Modellannahme. Um den wesentlich komplexeren Aufbau der SEI abbilden zu können, wurde das Modell um eine weitere mittlere Schicht undefinierter Struktur, gemischter Zusammensetzung und Eigenschaften ergänzt. [128] Mit der Zusammensetzung der Schichten unterscheiden sich auch Porosität und Kristallinität, wodurch Gradienten innerhalb der SEI entstehen, was wiederum Einfluss auf deren elektrochemische und mechanische Eigenschaften nimmt. [25,128,142] Uneinigkeit besteht nicht nur hinsichtlich der Zusammensetzung und des Aufbaus, sondern auch bezüglich der Stärke der SEI. Gemäß PELED besitzt die SEI auf Basis der Länge, die für das Tunneln der Elektronen nötig ist, mindestens eine Stärke von 2-3 nm. [25] Andere Wissenschaftler berichten in ihren Publikationen von einer Stärke zwischen 3 und 100 nm [128] bzw. einem Bereich von 50-100 nm. [142] Unter der Annahme, die SEI besteht größtenteils aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und der ICL sei proportional zur spezifischen Fläche, ist die SEI  $45 \pm 5$  Å dick. Im Fall siliciumhaltiger Elektroden ist eine Stärke der SEI von bis zu 5 µm bekannt. [25,144] BROWNING *et al.* haben mittels Neutronenreflektometrie gezeigt, dass sich die SEI in Abhängigkeit vom Ladezustand während der Zyklisierung nicht nur in ihrer Zusammensetzung verändert, sondern auch in ihrer Stärke variiert. Mit zunehmender Lithiierung steigt der LiF-Gehalt, die SEI wird dichter und nimmt ausgehend von 200 Å auf 180 Å ab. Mit fortschreitender Delithiierung nimmt der Li-COF-Anteil ab und die Dicke einen Wert von 250 Å an. [145]

<sup>14</sup>Fluorwasserstoff (HF): Entsteht in Folge der Hydrolyse von  $\text{LiPF}_6$ . [22,24]

### 2.5.2. Stand der Forschung zur Solid Electrolyte Interface

Aus der essentiellen Rolle der SEI für die Funktionsweise der LIB folgt ein großes Interesse an deren Verständnis – deren Aufbau, Zusammensetzung und Einflussfaktoren während der Formierung. Seit den Meilensteinen 1979 und 1990 – bei denen zum einen die SEI erstmals von PELED als solche bezeichnet und zum anderen von DAHN Ethylencarbonat (EC) als vielversprechendes Lösungsmittel entdeckt wurde,<sup>[127]</sup> ist die SEI auf kohlenstoffhaltigen Elektroden vor allem von DAHN *et al.* im Detail untersucht worden.<sup>[22,24]</sup> Bis heute sind allerdings die chemischen und elektrochemischen Reaktionen bzw. Eigenschaften, als auch die mosaikartige und heterogene Struktur noch nicht vollständig verstanden. Die Tatsache, dass bis heute zwei verschiedene von PELED und BESENHART postulierte Bildungsmechanismen nebeneinander bestehen, ist nur ein Beispiel für den Stand des Verständnisses.<sup>[22,135,141]</sup> Da die Literatur über die SEI auf metallischem Lithium und Kohlenstoffelektroden umfangreicher ist, wird in diesem Kapitel größtenteils auf diese eingegangen und, falls bekannt, auf Unterschiede zu siliciumhaltigen Systemen hingewiesen.

Das mangelnde Verständnis für die SEI auf siliciumhaltigen Elektroden lässt sich zum einen mit der Vitalität der SEI und deren Einflussfaktoren und zum anderen mit der Schwierigkeit der analytischen Untersuchungen erklären. Es sind einige Methoden, wie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Röntgenbeugung (XRD), Raman-Spektroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) bekannt. Außerdem können Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), NMR und Rasterkraftmikroskopie für Untersuchungen der SEI genutzt werden.<sup>[22,25]</sup> Die SEI ist zudem empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit, was die Untersuchung erschwert und es damit *in situ* betriebener invasiver Methoden bedarf.<sup>[128]</sup>

**Ideale SEI:** Die SEI nimmt Einfluss auf die Alterung der Gesamtzelle. Durch die Umsetzung der Lithium-Ionen aus dem Elektrolyten nimmt der Massentransport in flüssiger Phase ab und der Elektrolytwiderstand bzw. der Diffusionswiderstand zwischen Elektrolyt und SEI sowohl entlang als auch innerhalb der SEI zu.<sup>[128,141]</sup> Neben dem Zellwiderstand steigt durch den Lithium-Ionen-Verbrauch auch die Anodenspannung, was in Vollzellen wiederum zu einer Verschiebung der Kathodenspannung zu höheren Werten und zu verschiedenen Alterungseffekten kristallchemischer und elektrochemischer Natur führt. Neben der Alterung der Kathode ist im Fall siliciumhaltiger Systeme zunächst das Balancing beider Elektroden in Folge des großen Unterschieds anoden- und kathodenseitigen ICL eine große Herausforderung.<sup>[128]</sup> Um die Alterungseffekte so gut wie möglich zu reduzieren und die Zellperformance zu optimieren, wären die in Abbildung 20 dargestellten SEI-Eigenschaften in Bezug auf Energiedichte, Sicherheit, Kosten sowie Lebensdauer und Schnellladung ideal.<sup>[22,128]</sup> Neben den Eigenschaften der SEI siliciumhaltiger Elektroden sind ebenfalls deren Auswirkungen auf die Zelleigenschaften dargestellt. Noch sind diese weit von den vorgestellten Idealen entfernt (s. Abbildung 20). Der ICL ist mit 20 % - 80 % sehr hoch und die SEI in Folge der enormen Volumenausdehnung bereits während der ersten Lithiierung bzw. anfänglicher Formation vermutlich inhomogen. Dies wirkt einer einheitlichen Stromverteilung entlang des Partikels entgegen und erhöht die Wahrscheinlichkeit für Lithium-Plating und damit auch das Sicherheitsrisiko der Zellen. Auch vom Schnellladen siliciumhaltiger Systeme bzw. dem Betrieb mit höheren C-Raten wird von Materialherstellern abgeraten mit dem Hintergrund an Lebensdauer zu verlieren. Des Weiteren ist der Kostenfaktor durch die Formierungszeit kritisch. Die in der Literatur und von Herstellern empfohlenen Formierungszeiten liegen in einer Größenordnung von über 40 Stunden.

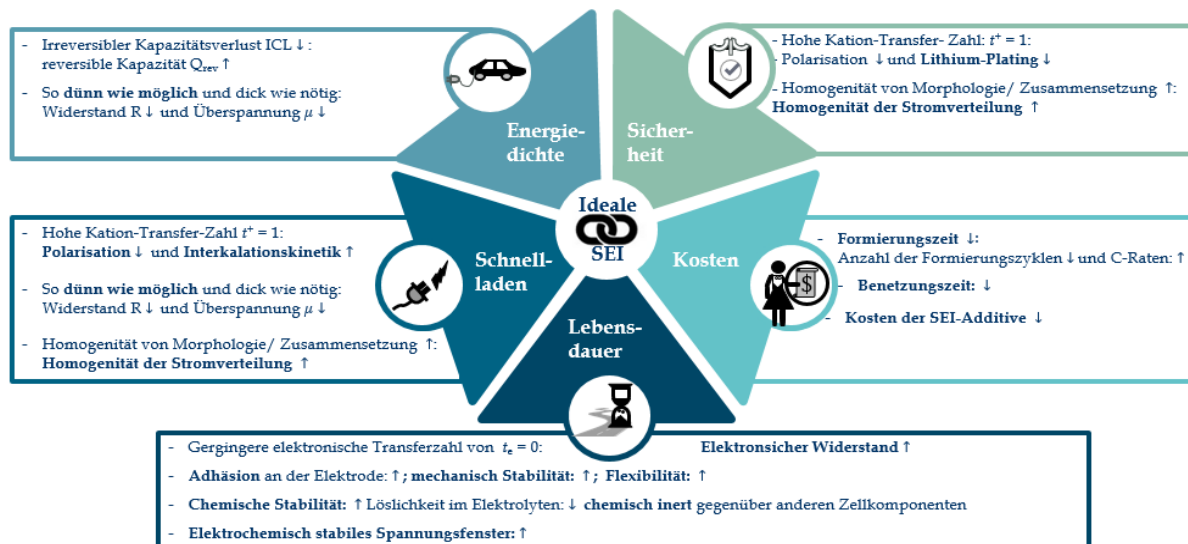


Abbildung 20: Eigenschaften einer idealen SEI in Hinblick auf die Spezifikationen einer LIB. [22,24,25,29,128]

**Ansätze:** Um die Stabilität der SEI siliciumhaltiger Elektroden zu verbessern und die Zersetzung des Elektrolyten zu vermeiden, gibt es zum einen den in Abschnitt 2.3.3 unter Punkt (11) vorgestellten Ansatz, über Elektrolytadditive und das Formierungsprotokoll die Grenzfläche zu stabilisieren. Zum anderen besteht die unter Punkt (8) beschriebene Möglichkeiten, über Oberflächenbeschichtung die Stromaustauschdichte und die Kinetik beim Laden und Entladen zu verbessern. [128,146]

#### ❖ SEI-Additive:

In Tabelle 3 ist die von ZHANG *et al.* postulierte Einteilung der SEI-Additive in „Reduktion-, „Reaktionsartige“ und in SEI-Morphologie modifizierende Additive mit entsprechendem Verbesserungspotential dargestellt. [147]

Tabelle 3 Gegenüberstellung der verschiedenen SEI-Additiv-Typen hinsichtlich Ansatz und Verbesserung nach ZHANG. [147]

	Reduktion-Typ	Reaktion-Typ	Morphologie-Modifizier
<b>Ansatz</b>	Mindern den katalytischen Effekt der Anodenoberfläche durch höheres Reduktionspotential und frühere SEI-Bildung.	Dienen als Radikalfänger und reagieren mit metastabilen SEI-Komponenten, wie Lithium-Alkylcarbonaten.	Generieren eine homogene SEI und lösen kristalline LiF-Kristalle innerhalb der SEI.
<b>Verbesserung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Geminderte Gasbildung</li> <li>❖ Stabilisierte SEI</li> <li>❖ Gesteigerte Lebensdauer</li> <li>❖ Geminderter ICL</li> <li>❖ Verbesserte Adhäsion</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Geminderter ICL</li> <li>❖ Gesteigerte Ratenstabilität</li> <li>❖ Gesteigerte Lebensdauer bei hohen Temperaturen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Gesteigerte Lebensdauer</li> <li>❖ Geminderter Widerstand</li> <li>❖ Gesteigerte Ratenstabilität</li> <li>❖ Gesteigerte Sicherheit/ Gemindertes Li-Plating</li> </ul>

Im Allgemeinen werden bis zu fünf Massen- oder Volumenprozent der Additive eingesetzt und im Fall des polymerisierenden Reduktion-Typs eine maximale Menge von 2 % aufgrund kathodenseitiger oxidativer Polymerisation empfohlen. Kriterien bei der Auswahl von SEI-Additiven sind positive Reduktionspotentiale und möglichst hohe Stromaustauschdichten  $I_0$ . [22,141]

Vielversprechend bei siliciumhaltigen Elektroden zeigt sich beispielsweise der Einsatz von LiBOB [90,128], Lithiumdifluoro-oxalato)borat (LiODFB) [90,92] Bernsteinsäureanhydrid (SA) [141,147] sowie von Tris(pentafluorophenyl)-boran. [90,148] Auch die Verwendung von Silanen [149], wie Trimethoxymethylsilan [150] bzw. Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan (TMVS) [151] verbessert die CE und die Zyklenstabilität. Speziell VC und vor allem FEC gelten

als besonders vielversprechende SEI-Additive mit geringerer Reduktions-Aktivierungsenergie als Ethylen-carbonat (EC). [94,128,138,140,152] Warum dies der Fall ist und welche Rolle speziell LiF dabei spielt, ist noch nicht vollständig verstanden. [94,140] Der Unterschied zwischen beiden Additiven liegt zum einen in der Art und zum anderen laut FRITSCH *et al.* vor allem an der unterschiedlichen Flexibilität sowie Lithium-Ionen-Leitfähigkeit der jeweiligen Filme. Laut ZHANG *et al.* zählt VC zu den polymerisierenden und FEC zu den reduzierenden Reduktions-Typ-Additiven. Die SEI auf Basis von VC besteht damit aus einer dichten, homogenen und sehr flexiblen Polycarbonat-Schicht mit guter Adhäsion und einer geringen Lithium-Ionen-Leitfähigkeit in Folge geringer Oberflächendefekte. [148] Dahingegen ist die SEI im Fall von FEC weniger flexibel, verfügt jedoch aufgrund nanokristalliner LiF-Kristalle über eine bessere Lithium-Ionen-Leitfähigkeit. So ist der SEI-Durchtrittswiderstand vergleichsweise gering, nimmt aber im Laufe der Zyklierung zu. [140] Warum speziell FEC zu einer enormen Verbesserung der Lebensdauer siliciumhaltiger Elektroden führt, ist in bestehender Literatur ungeklärt. [153] Die Rolle von FEC wurde von LUCHT *et al.* über einen direkten Vergleich der SEI auf Basis von LiPF<sub>6</sub>/EC und LiPF<sub>6</sub>/FEC untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Zusammensetzung und im Speziellen die LiF-Konzentration unterscheiden. Die Oxalat-Konzentration ist in Folge verminderter LiPF<sub>6</sub>-Zersetzung hoch und der LiF-Anteil gering. [138,153] Die Ergebnisse von DUDNEY *et al.* hingegen weisen auf einen geringen Anteil aliphatischer Kohlenstoffkomponenten und auf eine höhere Konzentration anorganischer Komponenten wie LiF hin. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Berechnungen von BALBUENA *et al.*, welche die Reduktionsreihenfolge LiPF<sub>6</sub> > FEC > VC > EC > Diethylencarbonat (DEC) ermittelt haben. Die kinetisch bevorzugte FEC-Reduktion führt zur LiF-Bildung und eine erhöhte LiF-Konzentration in der SEI. [141] Laut DUDNEY *et al.* werden neben LiF auch Fluoridionen gebildet, welche die Lithium-Ionen-Löslichkeit senken und damit die Leitfähigkeit innerhalb der SEI sowie die Reaktivität gegenüber der Elektrodenoberfläche steigern. Daraus resultiert eine kinetisch stabile SEI mit hohem LiF- und Li<sub>2</sub>O-Gehalt. [138] JAUMANN *et al.* hingegen sprechen die verbesserte elektrochemische Performance siliciumhaltiger Elektroden weniger den Fluoridionen, sondern vielmehr der sehr dünnen Vinylpolymerschicht zu. [140] Gemäß JAUMANN *et al.* ist die Steigerung der Lebensdauer von Zellen mit FEC-haltigen Elektrolyten gegenüber denen mit FEC-freien Elektrolyten unter anderem auf einen höheren Li<sub>2</sub>O-Gehalt in Folge der HF-Diffusion-hemmenden Wirkung der chemisch stabileren SEI zurückzuführen. [140] Neben dem Beimengen von Additiven in den Elektrolyten besteht der Ansatz, das Aktivmaterial mit Kalium- und Natriumcarbonat sowie Lithiumchlorid [147] oder Silanen wie TMVS [66,68] vorzubehandeln und so im Vorfeld eine künstliche (artificial) SEI zu generieren. Damit sind eine höhere Raten-stabilität und eine bessere Lebensdauer zu erreichen. [147]

#### ❖ (2) Oberflächenmodifikation/Artificial SEI:

Im Allgemeinen führen Metalloxidbeschichtungen wie Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sowie Beschichtungen aus Kohlenstoff und leitenden Polymeren zu einer verbesserten CE und einer gesteigerten Zyklenstabilität. Allerdings sind weder die elektronischen noch die ionischen Transportmechanismen durch die sehr dünnen Beschichtungen vollständig verstanden, was durch mögliche Nebenreaktionen der Beschichtungsmaterialien mit den Leitsalzionen unter Bildung von Metalloxyfluorid-Verbindungen erschwert wird. [154] Anders als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist Lithium-Phosphor-Oxynitrid (LiPON) Lithium-Ionen-leitfähig, weshalb es bereits genutzt wurde, um die Oberflächen von LCO-Kathoden und metallischen Lithium-Anoden zu stabilisieren. [64,135] Die Reviews von HAN *et al.* sowie von KEITH GREGORCZYK und MATO KNEZ geben eine gut Übersicht über den Stand der Forschung. Ein Auszug ist im Anhang 6.4 dargestellt. [154,155,167]

# 3. Experimenteller Teil

## 3.1. Pastenprozessierung

In diesem Abschnitt wird neben dem Pastenrezept, die Pastenprozessierung der drei verschiedenen Siliciummaterialien (A, B, und C) und der Coin-Zellbau beschrieben. Die jeweiligen Prüfpläne und Methoden sowie die verwendeten Geräte sind im Anhang aufgeführt.

**Material A und C:** Beide Materialien werden zunächst im IKA-Dissolver (Durchmesser (Aufsatz): 4,5 mm) in Kombination mit 150 g Wolframcarbid-Kugeln (Durchmesser: 1 mm) und Leitruf bei 500 U/min für 30 min vorvermengt (6.2). Anschließend wird Graphit hinzugegeben und die Umdrehungen auf 700 U/min für weitere 30 min erhöht. Daraufhin wird in drei Verdünnungsschritten der Feststoffgehalt der Paste unter jeweils zweistündigem Rühren bei 700 U/min und unter Zugabe der drei Binder-Komponenten von 31 % über 22 % auf 18 % reduziert, und die Viskosität sowie der pH-Wert (s. 6.2) der Paste kontrolliert. Binder 1 sowie Binder 3 sind auf Wasser- und Binder 2 auf EtOH-Basis angesetzt. Das Lösungsmittelverhältnis der Paste wird im letzten Verdünnungsschritt auf 4:6 (Wasser:EtOH) eingestellt.<sup>[96]</sup> Das Rezept ist tabellarisch anhand eines 15 g Feststoffansatzes für das untersuchte Bindersystem 3 für eine Elektrode mit 20 wt% Si dargestellt. Bei den Untersuchungen des Bindersystems wurde auf ein vergleichbares Feststoff-zu-Flüssigkeits-Verhältnis geachtet, um ähnliche Beladungen bei vergleichbarem Rakelspalt zu erzielen.

Tabelle 4: Exemplarische Darstellung der Elektrodenkomponenten anhand eines 15 g Ansatzes und des entwickelten Bindersystems.

Stoff (s. 6.3)	Massenanteil [wt%]	Feststoffanteil [wt%]	Feststoffanteil auf 15 g [g]	Einwaage [g]
Nano-Silicium	20	100	3,00	3,00
Graphit	60	100	9,00	9,00
Leitruf	12	100	1,80	1,80
Binder 1	2,7	1,1	0,41	36,82
Binder 2	2,7	5,0	0,41	7,70
Binder 3	2,7	50,0	0,41	0,81
Lösungsmittel		0	0	12,5

Die Idee, das Siliciummaterial zunächst mit dem Leitruf vor- und anschließend mit dem Graphit zu dispergieren, ist der Problematik geschuldet, dass sich Leitadditive schwer aufschließen lassen und der Absicht, die Struktur des Graphits nicht zu beschädigen. Durch die schrittweise Rückverdünnung soll



durch den zunächst hohen Feststoffanteil der Energieeintrag in der Paste hochgehalten und anschließend verringert werden, um die Ketten der Binder nicht zu zerschlagen.

**Material B:** Bei diesem Material wurde der Ultra-Turaxx der Firma IKA (s. 6.2) verwendet, um eine ausreichende Dispersion zu gewährleisten. In diesem Fall wurde zwar rückverdünnt, jedoch gerätebedingt die Feststoffe nicht im Vorfeld vorvermengt. 3/5 der Bindermenge wurden vordispersiert und anschließend das Siliciummaterial 5 min bei 13000 U/min, 5 min bei 16000 U/min und eine Minute bei 22000 U/min hinzugegeben. Dem Gemisch wurde anschließend unter Verwendung des Dissolvers (s. 6.2) für 2 h und bei 1300 U/min der Graphit mit den restlichen 2/5 des Bindergemenges beigefügt.

Unabhängig vom verwendeten Siliciummaterial wurde die Paste anschließend auf eine 10 µm Kupferfolie (s. 6.3) mit einem Handrakel aufgebracht und zunächst an Luft getrocknet, um Gradienten in Folge harscher Ausheizbedingungen zu vermeiden. Anschließend wurden Elektroden gestanzt, ausgeheizt (120 °C für 12 h) und in Halbzellen gegen Lithium im Coin-Zell-Format verbaut.

## 3.2. Zellbau und Zellöffnung

Um zunächst Einflüsse von Materialcharakteristika, Binder sowie Leitruf und SEI-Additiven sowie Oberflächenbeschichtung unabhängig von der Kathode evaluieren zu können, wurde ein Großteil der Elektroden in Coin-Zellen gegen elementares Lithium (s. 6.3) verbaut und untersucht. Die Spezifikationen sind im Anhang aufgeführt und die Bestandteile einer Zelle in Abbildung 21 dargestellt.



Abbildung 21: Einzelne Bestandteile einer Coin-Zelle.

Im Fall einer Halbzelle wurden 50 µL des entsprechenden Elektrolyten (s. 6.3) verwendet und ein zweilagiger Separator (s. 6.3) sowie ein Spacer einer Stärke von 1,5 mm auf der Seite des Lithiums und einer von 0,5 mm auf der Seite der siliciumhaltigen Elektrode verbaut. Bei Vollzellen wurden – um die Stärke der Lithium-Folie auszugleichen – beide Spacer mit einer Stärke von 1,5 mm verwendet. Die Zellen wurden anschließend auf einen vergleichbaren Druck verpresst (s. 6.1), dessen Abhängigkeit untersucht wurde und im Anhang (s.6) dargestellt ist. Im Fall der Untersuchungen in Abschnitt 4.3.3 wurden die Coin-Zellen mit einem speziell konzipierten Gerät (s. 6.2) geöffnet, die Elektroden nicht gewaschen und entweder erneut gegen elementares Lithium oder gegen NMC<sub>622</sub>-Kathoden verbaut.



# 4. Diskussion der Ergebnisse

## 4.1. Untersuchungen auf Partikel-Ebene

Die Rohmaterialcharakteristika des Siliciums nehmen einen essenziellen Einfluss auf die Volumenausdehnung der Partikel. Wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt und bereits aus der Literatur bekannt, ist die Lebensdauer siliciumhaltiger Elektroden vom Partikeldurchmesser, der Partikelgrößenverteilung sowie der Kristallinität und der Partikelform abhängig. [25] Damit sind neben der irreversiblen, die reversible Kapazität sowie der Innenwiderstandsanstieg und damit die Zyklenstabilität der Zellen stark von der Wahl des Siliciummaterials abhängig. Neben dem Einfluss von Partikeldurchmesser und Form wird im Folgenden – wie in Abbildung 22 verdeutlicht – der Zustand des Aktivmaterials bzw. die Alterung hinsichtlich des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts direkt nach Lieferung des Materials sowie während der Pastenprozessierung untersucht.

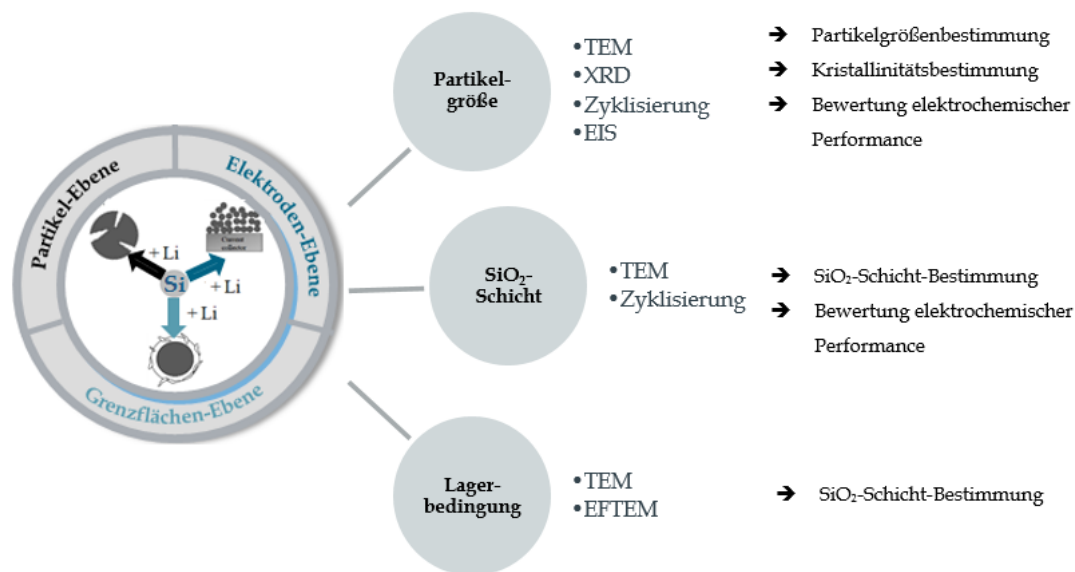


Abbildung 22: Zusammenfassung der Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und der dazu genutzten analytischen Methoden auf Partikel-Ebene.

### 4.1.1. Einfluss von Partikelgröße und Siliciumdioxidschicht

Die Partikelgröße nimmt neben dem Ausmaß der Volumenausdehnung Einfluss auf die Beschaffenheit der SEI und damit nicht nur auf die irreversible, sondern vor allem auf die reversible Kapazität der Elektroden. Zudem besteht eine Abhängigkeit zwischen Zellinnenwiderstand und Partikelgröße, wobei ersterer aufgrund der Proportionalität zwischen Lithium-Ion-Diffusionsgeschwindigkeit und Partikelgröße mit abnehmendem Partikeldurchmesser sinkt. Um das für die weiteren Untersuchungen vielversprechendste Material zu identifizieren, wurden verschiedene Siliciummaterialien hinsichtlich der Partikelgröße und der  $\text{SiO}_2$ -Schicht im Vergleich

untersucht. Zwar ist laut Literatur ein kritischer Partikeldurchmesser von unter 150 nm im Fall von kristallinem und 870 nm für amorphes Silicium bekannt, doch liegen weder Informationen über Compositelektroden noch speziell für den verwendeten Massenanteil oder die Art des Siliciums vor. [25]

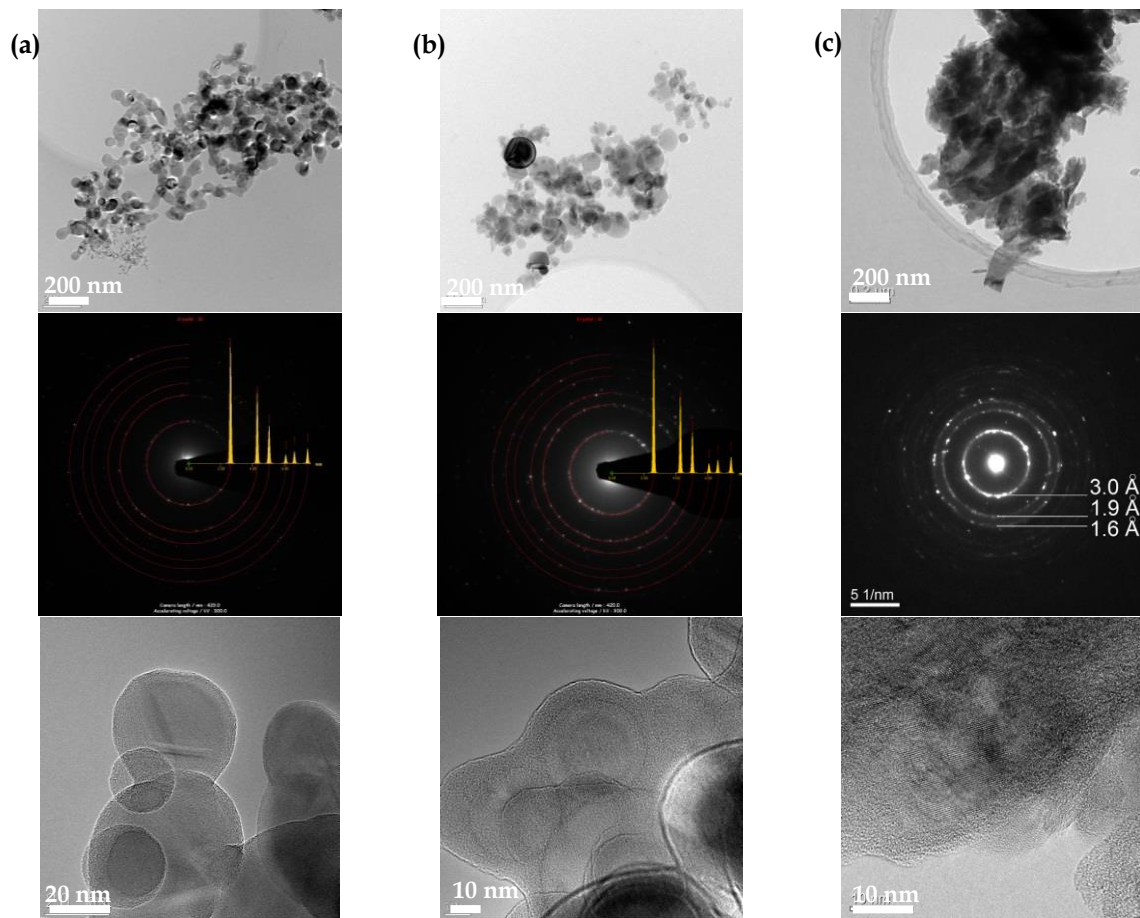


Abbildung 23: Vergleich von TEM-Aufnahmen und elektronendiffraktometrischen Messungen zur Bestimmung der Partikelgröße, Kristallinität und SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke. (a) Material A; (b) Material B; (c) Material C.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 23 zeigen einen Vergleich der verschiedenen eingesetzten Siliciummaterialien zum Lieferungszeitpunkt. Material A und B besitzen eine ähnliche Partikelform, unterscheiden sich jedoch sowohl in Partikelgröße als auch in ihrer SiO<sub>2</sub>-Schichtstärke stark voneinander. Material C hebt sich allein durch die scherbenähnliche Form stark von den kugelförmigen Materialien A und B ab. Die Herstellerangaben hinsichtlich der Partikelgröße lassen sich bestätigen und sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Da alle Materialien kristallin vorliegen, lässt sich der Einfluss des Partikeldurchmessers unabhängig von der Kristallinität – jedoch unberücksichtigt von der Partikelform – untersuchen.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der ermittelten Charakteristika der untersuchten Siliciummaterialien.

Charakteristika	Material A	Material B	Material C
Form:	Kugel	Kugel	Scherben
Kristallinität:	Kristallin	Kristallin	Kristallin
$X_{90}$ [nm]:	50 – 70	70-130	333
Oberfläche/Volumen	0,12	0,086	0,018
Agglomerat [nm]:	Länglich	Länglich	1-5
Stärke (SiO <sub>2</sub> ) [nm]:	1-2	8-12	5
Gravi. Verhältnis Si:SiO <sub>2</sub> <sup>15</sup>	84 %: 16 %	51 %: 49 %	90 %: 10 %

In Abbildung 24 ist neben dem Zyklusverlauf der irreversible Kapazitätsverlust der Materialien A, B und C bzw. in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser dargestellt. Der ICL von 20 % bzw. 33 % liegt im Bereich der Ergebnisse bekannter Literatur und übersteigt den vom kommerziell verwendeten Graphit (ICL: 2-5 %) um eine Größenordnung. Ursachen für diesen enormen Unterschied liegen in der wesentlich stärkeren Ausdehnung der Siliciumpartikel (280 %). Die damit einhergehenden und während des ersten Zyklus verstärkt auftretenden Auswirkungen – wie die elektrische Isolierung von Siliciumpartikeln in Folge verstärkter Agglomeratbildung und die verstärkte SEI-Bildung in Folge von SEI-Bruch – könnten zu einer vergleichsweise höheren irreversiblen Kapazität führen. [25]

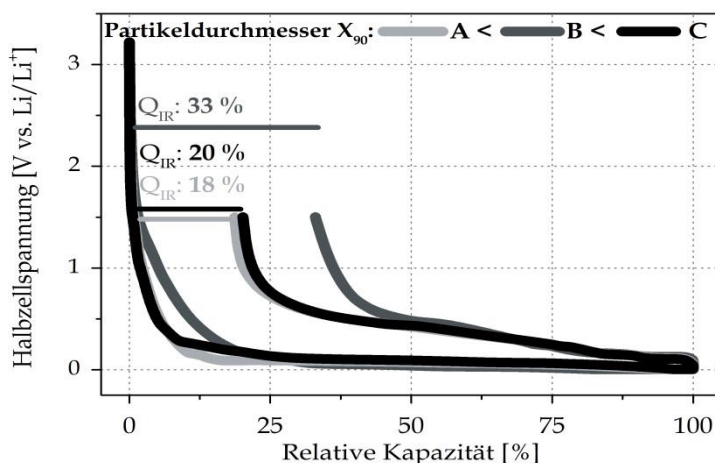


Abbildung 24: Darstellung der irreversiblen Kapazität während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Partikelgröße. (Prüfplan s.: 6.4)

Anders als erwartet, lässt sich anhand des in Abbildung 24 gezeigten Plots keine Korrelation zwischen irreversiblen Kapazitätsverlust und der Partikelgröße ableiten. Es zeigt sich, dass die irreversible Kapazität im Fall des Material B (mittlere Partikelgröße) mit 33 % am größten und der ICL im Fall des kleinsten und des größten Partikeldurchmesser vergleichbar ist. Theoretisch sollte die aktive Oberfläche im Verhältnis zum Volumen bei geringerem Partikeldurchmesser größer und damit der ICL höher sein (s. Tabelle 5). Demgegenüber stehen jedoch zum einen die geringere Neigung zum Partikelbruch und zum anderen die absolut betrachtet geringere Ausdehnung kleinerer Partikel. Dies spricht für eine verringerte SEI-Bildung und damit einen geringeren ICL, was

<sup>15</sup>Angenommene Dichten der Materialien: SiO<sub>2</sub>: 2,65 g/cm<sup>3</sup> - Si: 2,336 g/cm<sup>3</sup>. [156]

durch die Arbeiten von HONG und ZHANG *et al.* [25,29] bestätigt wird. Diese haben gezeigt, dass speziell bei der Verwendung von Silicium-Kompositen die Auswirkung der anisotropen *c*-Si-Ausdehnung während des ersten Zyklus als besonders verheerend ist. [25] Demnach würden die Auswirkungen des Partikelbruchs bzw. SEI-Bruch den der größeren Oberfläche kleinerer Partikel hinsichtlich des ICLs dominieren, was eine Erklärung für die Unabhängigkeit des ICL von der Partikelgröße sein könnte.

Damit wäre jedoch noch nicht der unerwartet hohe ICL von 33 % im Fall von Material B erklärt. Das Material B unterscheidet sich nicht nur in der irreversiblen, sondern auch in der reversiblen Kapazität und erreicht die theoretischen 1173,75 mAh/g<sub>AM</sub> im Gegensatz zu den anderen Materialien nicht. Aus der Korrelation zwischen den elektrochemischen und den in Tabelle 5 dargestellten Materialeigenschaften gehen die SiO<sub>2</sub>-Schicht bzw. die daraus resultierenden hohen volumetrischen und gravimetrischen SiO<sub>2</sub>-Anteile als Ursache der Kapazitätseinbußen hervor. Siliciumdioxid verfügt nicht nur über eine geringere elektronische Leitfähigkeit, was sich negativ auf den Innenwiderstand der Zelle auswirkt, sondern führt durch Silikatbildung während der Formierung zur Erhöhung des irreversiblen Kapazitätsverlusts. [143] In Tabelle 5 ist der gravimetrische Anteil an SiO<sub>2</sub> bezogen auf die Masse der Partikel dargestellt. Unter der Annahme einer idealen Kugel mit X<sub>90</sub> als Partikeldurchmesser beträgt im Fall von Material B der gravimetrische Anteil von SiO<sub>2</sub> 49 % des Partikels. Damit sind lediglich 51 % des Partikels elektrochemisch aktiv, was beim Einwiegen des Materials zu einem Anteil von lediglich 10,5 wt% Silicium anstatt der gewünschten 20 wt% führt. Aus der Kombination von 60 wt% Graphit mit 10,5 wt% Silicium ergibt sich eine theoretische Kapazität von 838 mAh/g<sub>AM</sub>. Gemessen wurden 882 mAh/g<sub>AM</sub>, was eine Korrelation der SiO<sub>2</sub>-Schicht mit der geringeren Kapazität bestätigt. Hinzu kommt, dass aufgrund der schlechten Leitfähigkeit von SiO<sub>2</sub> eine hohe Überspannung und damit ein verfrühtes Erreichen des Abbruchkriteriums zu erwarten ist, was zu einer verminderten Kapazität mit fortlaufender Zyklisierung führt. [135] Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von BRETT *et al.*, welcher ebenfalls den negativen Einfluss einer dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht auf die Zyklenstabilität gezeigt hat. [36]

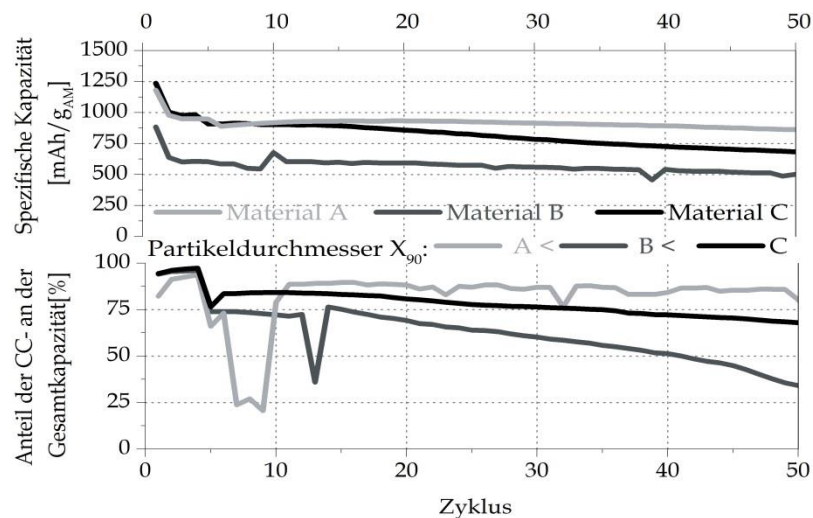


Abbildung 25: Darstellung der Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der Partikelgröße (oben); Prozentualer Anteil der constant current-Kapazität an der Gesamtkapazität zur Untersuchung des Innenwiderstandsanstiegs (unten). (Prüfplan s.: 6.4)

Die Zyklenstabilität von Material B ist unerwartet hoch, was zum einen auf den geringeren absoluten Strom und die verhältnismäßig stärkere Si-O-Bindung bzw. das damit einhergehende stabile SiO<sub>2</sub>-Netzwerk zurückgeführt werden kann. Aus dem Vergleich der Zyklenstabilität von Material A und C vergleichbarer SiO<sub>2</sub>-Schichtstärken lässt sich die Theorie des kritischen Partikeldurchmessers unterhalb von 150 nm bestätigen und auf das genutzte

Komposit-Elektrodensystem übertragen. In Folge der besseren Lithierungskinetik wird laut SONG *et al.* die Volumenausdehnung delokalisiert und damit der Partikelbruch kleinerer Partikel (Material A) unterdrückt. [156] Neben dem theoretisch geminderten Partikelbruch müsste – ausgehend vom postulierten Veresterungsmechanismus zwischen den Silanol-Gruppen des Siliciums und den Carboxylat-Gruppen des Binders – die Bindung bei größerer Oberfläche effizienter und damit die Elektrodenarchitektur stabiler sein. [126] Aus dem Vergleich der im Folgenden dargestellten REM-Aufnahmen bzw. der Gegenüberstellung der Elektrodenbeschaffenheit frischer und gealterter Elektroden in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (Material A und C, s. Abbildung 26) geht neben der verstärkten Agglomeration eine größere irreversible Verformung (Material A: 52 % vs. Material C: 60 %) und eine stärkere Degradation der Elektrodenarchitektur im Fall von Material C hervor.

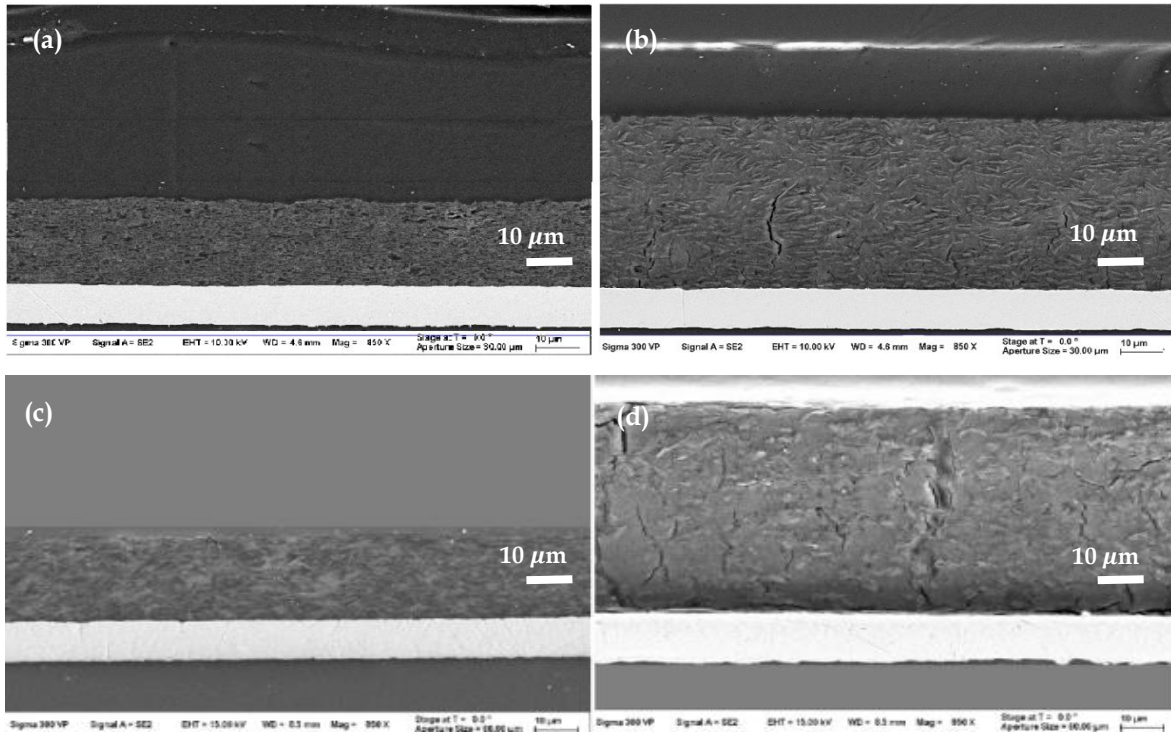


Abbildung 26: REM-Querschnitte von Material A (a);(b) und Material C (c); (d) im Vergleich – jeweils im ungealterten (a) bzw. (b) und im gealterten Zustand (c) bzw. (d).

Um die Ursache der unterschiedlichen Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu analysieren, wurden Impedanzmessungen während der Zyklisierung durchgeführt und die Entwicklung des Zellwiderstands betrachtet. Da im Fall von Material B die SiO<sub>2</sub>-Schicht den Einfluss des Partikeldurchmessers dominiert, wird auf dessen weitere Darstellung in diesem Zusammenhang verzichtet.

Anhand der charakteristischen Frequenz können die Halbbögen im NYQUIST-Plot den Grenzflächenprozessen der Zelle zugeordnet werden. [158,159]



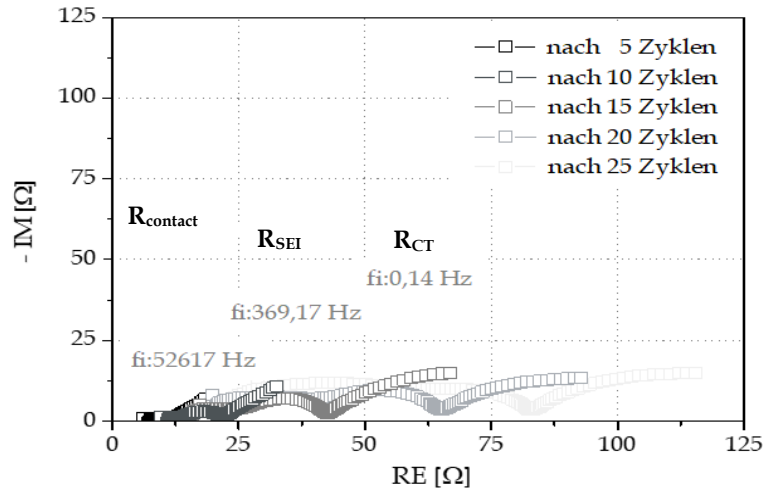


Abbildung 27: NYQUIST-Plot der elektrochemischen Impedanzmessungen während der Zyklisierung – Material C (Prüfplan s.: 6.4)

Die Entwicklung der einzelnen Widerstände ist in Abbildung 27 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl exemplarisch anhand von Material C dargestellt. Erwartungsgemäß sind sowohl der Kontakt- als auch der Elektrolytwiderstand unabhängig von der Zyklenzahl. Dies spricht für eine stabile Elektrode, bei welcher sowohl das elektrische Netzwerk als auch die Anbindung zum Stromsammelr intakt bleibt. Anders verhält es sich bei den SEI- und Charge Transfer-Widerständen ( $R_{CT}$ ), welche mit zunehmender Zyklisierung ansteigen. Wie in Abbildung 28 (a) gezeigt, hebt sich der  $R_{CT}$  von den anderen Widerständen ab, womit der Ladungstransfer den geschwindigkeits-limitierenden Schritt in der Zelle darstellt.<sup>[159]</sup> Damit ist der Vergleich vom  $R_{CT}$  beider Materialien A und C aus kinetischer Sicht besonders interessant und in Abbildung 28 in Abhängigkeit von der Zyklenzahl dargestellt.

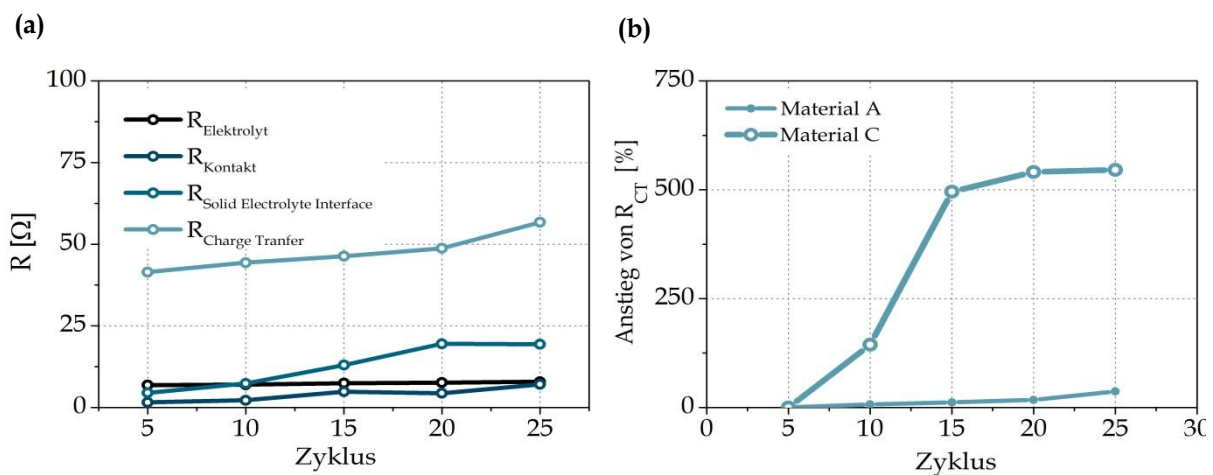


Abbildung 28: (a) Darstellung verschiedener Widerstände in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für Material A, (b) Auftragung der prozentualen Entwicklung von  $R_{CT}$  für Material A und C.

Im Fall von Material C ist der Anstieg des  $R_{CT}$  deutlich größer, was auf eine stärkere Degradation der Elektrodenintegrität in Folge von Partikelbruch der größeren Partikel hindeutet. Nichts desto trotz scheint  $R_{CT}$  ab dem 20. Zyklus lediglich geringfügig anzusteigen und sich einer Sättigung anzunähern. Im Fall des nanoskaligen Material A ist nicht nur die Lithium-Ionen-Diffusionskinetik innerhalb des Partikels begünstigt, sondern auch die Stromverteilung über den Partikel aufgrund der großen Oberfläche einheitlich. Laut SONG *et al.* ist daher die resultierende SEI besonders dünn und homogen, was mit dem in Abbildung 28 (a) dargestellten geringen  $R_{SEI}$ -Anstieg korreliert.<sup>[159]</sup> Damit ist neben dem geringfügigen Polarisations- auch der SEI- und damit der

Zellwiderstand im Fall von nanoskaligem Material geringer. Dies deckt sich nicht nur mit den Ergebnissen von SONG *et al.* [159], sondern steht auch in Korrelation mit der in Abbildung 26 veranschaulichten Elektrodenbeschaffenheit sowie der in Abbildung 25 dargestellten Zyklenstabilität.

#### 4.1.2. Einfluss der Lagerungsbedingung

Die Oberfläche von Silicium ist durch eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht passiviert. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit und der elektrochemischen Inaktivität des Materials sowie dessen Beteiligung an der SEI-Bildung ist eine möglichst dünne Schicht wünschenswert. In Abbildung 29 sind TEM-Aufnahmen zum Lieferzeitpunkt, nach einem Vierteljahr, einem halben Jahr und nach einem Jahr unter inerten bzw. atmosphärischen Bedingungen jeweils bei Raumtemperatur im Vergleich dargestellt.

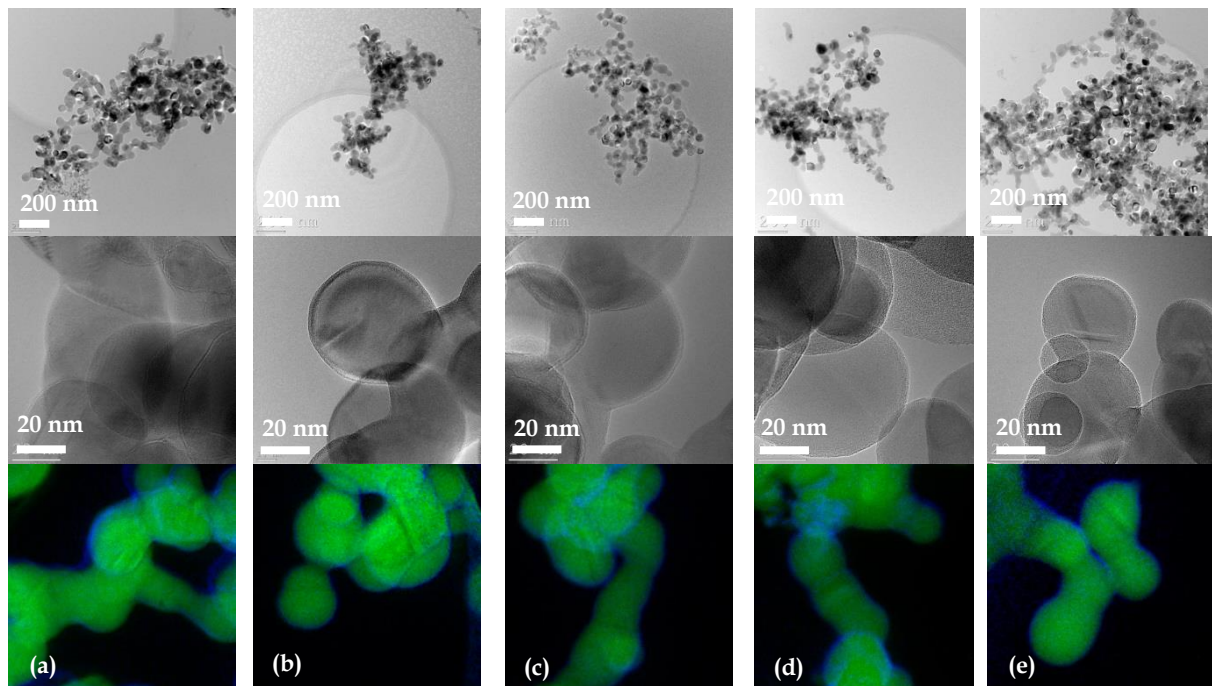


Abbildung 29: TEM und EFTEM-Aufnahmen der verschiedenen Lagerungsbedingungen – von links nach rechts: Lieferzeitpunkt, unter inerten Bedingungen 0,25 a; unter Atmosphäre 0,5 a; unter inerten Bedingungen 0,5 a; unter Atmosphäre 1a. Legende der EFTEM-Abbildungen (unten): grün: Silicium, blau: Sauerstoff; Oben: TEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 200 nm; Mitte: TEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 20 nm; Unten EFTEM-Aufnahmen mit einem Maßstab von 50 nm.

Ausgehend von den Abbildungen (a) bis (e) sind unabhängig von der Art bzw. Dauer der Lagerung länglich zusammengesinterte Si-Si-Agglomerate zu sehen, welche unter Ausbildung von Korngrenzen an den Sinterhälsen gebildet wurden. Die Proben weichen geringfügig in Partikelgrößenverteilung und im Grad der Agglomeration voneinander ab.

Unterschiede bzw. Änderungen in der Stärke der Oxidschicht sind weder in Abhängigkeit des untersuchten Zeitraums noch der untersuchten Atmosphäre zu beobachten. Die Schichtdicke liegt, wie in Abbildung 29 (a)-(e) anhand von TEM und EFTEM dargestellt, zwischen einem und zwei Nanometern. Auffällig ist zum einen, dass an den zusammengesinterten Stellen keine Oxidschicht vorhanden ist (s. Abbildung 29 (e) unten) und zum anderen, die Stärke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht innerhalb desselben Partikels schwankt und abhängig von der Orientierung der Oberflächen an der  $\{111\}$ -Oberfläche dünner als an anderen ist. Dies kann auf die Stabilität der  $\{111\}$ -Oberfläche und die damit einhergehende Oxidationsbeständigkeit zurückgeführt werden. Da in Anbetracht des postulierten

Bindungsmechanismus zwischen Binder und Silicium die  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche unerlässlich ist, sollte die Schicht so dünn wie möglich und so dick wie nötig sein.

### 4.1.3. Fazit

#### **Einfluss von Partikelgröße und $\text{SiO}_2$ -Gehalt:**

❖ **Einfluss von der Partikelgröße:** Entgegen der Erwartungen besteht keine Abhängigkeit des ICLs vom Partikeldurchmesser im untersuchten Bereich von  $X_{90}$ : 50 nm bis  $X_{90}$ : 333 nm. Diese Unabhängigkeit von der aktiven Oberfläche und der enorme Unterschied zwischen dem ICL von Graphit- und Si/G-Elektroden lassen sich mit der Auswirkung der enormen Volumenausdehnung während der ersten *c*-Si-Lithiierung erklären (s. 2.3.1).

**Zyklusfestigkeit und ICL (s. Abbildung 25):**

B:  $X_{90}$ : 70 nm (222<sup>16</sup> Zyklen) >> A:  $X_{90}$ : 50 nm (110 Zyklen) > C:  $X_{90}$ : 333 nm (40 Zyklen)

B:  $X_{90}$ : 70 nm (33 %) > C:  $X_{90}$ : 333 nm (20 %) > A:  $X_{90}$ : 50 nm (18 %) > Graphit = 2-5 %

Der Anteil des constant current Schritts an der Gesamtkapazität ist im Fall kleiner Partikel größer und damit der Zyklusverlauf stabiler (Steigerung um: 64 %). Der geringere Innenwiderstand könnte die Folge sein von:

- gemindertem Partikelbruchs (kritischer Partikeldurchmesser: 150 nm; s. Abschnitt 2.3.3)
- eines stabilerem Bindernetzwerk aufgrund vermehrter potentieller Bindungsstellung
- einer dünneren SEI in Folge homogener Stromverteilung im Fall kleiner Partikel

Die REM-Querschnittsaufnahmen in Abbildung 26 weisen neben einer geringeren irreversible Verformung (Material A: 52 % vs. Material C: 60 %) auf eine stabilere Elektrodenarchitektur im Fall kleiner Partikel hin. Mittels EIS-Messungen während der Zyklisierung wurden ein geringer  $R_{\text{SEI}}$ -Anstieg und ein wesentlicher Unterschied von 90 % zwischen  $R_{\text{CT}}$  kleiner und großer Partikel nach 25 Zyklen gezeigt (s. Abbildung 28). Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass sich auch im Fall von Komposit-Elektroden mit einem 20 wt%igen Siliciumanteil ein  $X_{90}$  kleiner 150 nm positiv und größer 150 nm negativ auf die Lebensdauer auswirkt.

❖ **Einfluss vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt:** Sobald die  $\text{SiO}_2$ -Stärke dicker als 8 nm ist bzw. das gravimetrische Verhältnis zwischen Si und  $\text{SiO}_2$  1:1 (s. Tabelle 5) beträgt, schlägt sich der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt enorm auf die irreversible sowie reversible Kapazität nieder und wirkt sich positiv auf die Zyklusstabilität aus:

B: Si:SiO<sub>2</sub> = 1:1 (33 %) > C: Si:SiO<sub>2</sub> = 9:1 (20 %) > A: Si:SiO<sub>2</sub> = 6:1 (18 %)

B: Si:SiO<sub>2</sub> = 1:1 (222 Zyklen) >> A: Si:SiO<sub>2</sub> = 6:1 (110 Zyklen) > C: Si:SiO<sub>2</sub> = 9:1 (40 Zyklen)

Verstärkte Silikatbildung während der Formierung führen zur Erhöhung des irreversiblen Kapazitätsverlusts. Da der in Tabelle 5 dargestellte geminderte Siliciumanteil bei der Pastenherstellung unberücksichtigt bleibt, sinkt die theoretische Kapazität und beträgt im Fall von Material B: 838 mAh/g<sub>AM</sub> anstelle von: 1173,75 mAh/g<sub>AM</sub> (gemessen: 882 mAh/g<sub>AM</sub>). Der  $\text{SiO}_2$ -Anteil wirkt sich zwar in Folge der starken Si-O-Bindungsenergie positiv auf die Zyklusstabilität aus, führt allerdings zu einem höheren Innenwiderstand in Folge des isolierenden  $\text{SiO}_2$ . Dies ist aufgrund des geringen CC-Anteil an der Gesamtkapazität zu vermuten (s. Abbildung 25).

Sowohl die Partikelgröße als auch der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nehmen Einfluss auf den ICL, die reversible Kapazität und die Zyklusstabilität. Unter diesen Kriterien zeigt sich Material A am vielversprechendsten, sodass die weiteren Untersuchungen der Arbeit mit diesem Material durchgeführt werden.

<sup>16</sup>Ergebnis wurde über einen linearen Fit extrapoliert.



❖ **Einfluss der Lagerungsbedingungen:** Weder die Dauer noch die Bedingungen der Lagerung zeigten Auswirkungen auf die Stärke der SiO<sub>2</sub>-Schicht (s. TEM- und EFTEM-Messung in Abbildung 29). Da sich nach einem Untersuchungszeitraum von einem Jahr kein Zuwachs der Schicht beobachten lässt und selbst die Aufbewahrung an der Atmosphäre keinen Einfluss auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht nimmt, scheint die Lagerung auch über den Zeitraum von einem Jahr hinaus unbedenklich zu sein. Da Material A und B (s. Tabelle 5) zeitgleich vom selben Hersteller bezogen wurden, sich jedoch stark in ihrer SiO<sub>2</sub>-Schichtstärke unterscheiden, nehmen vermutlich weniger die Transportbedingungen und die darauffolgende Lagerung, sondern vielmehr der Herstellungsprozess einen wesentlichen Einfluss auf die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke. In Folge der Ergebnisse ist es ratsam das Material zum Lieferzeitpunkt hinsichtlich der SiO<sub>2</sub>-Schicht zu kontrollieren.

## 4.2. Untersuchungen auf Elektroden-Ebene

Eine der fundamentalen Problemstellungen bei der Implementierung siliciumhaltiger Elektroden liegt in der Optimierung und dem Erhalt der Elektrodenarchitektur im Verlauf des Zellbetriebs. In diesem Zusammenhang werden neben Leitadditiven, die Binderkomponente und Einflüsse, wie der pH-Wert der Elektrodenpaste und die Ausheiztemperatur untersucht. Da ausgehend vom Stand der Forschung das Spannungsfenster, die C-Rate sowie die Beladung einen starken Einfluss auf die Lebensdauer der Zellen nehmen, bleiben diese während der Untersuchungen unverändert. In Abbildung 30 sind die durchgeführten Messungen und die genutzten analytischen Verfahren zur Klärung der Fragestellungen veranschaulicht.

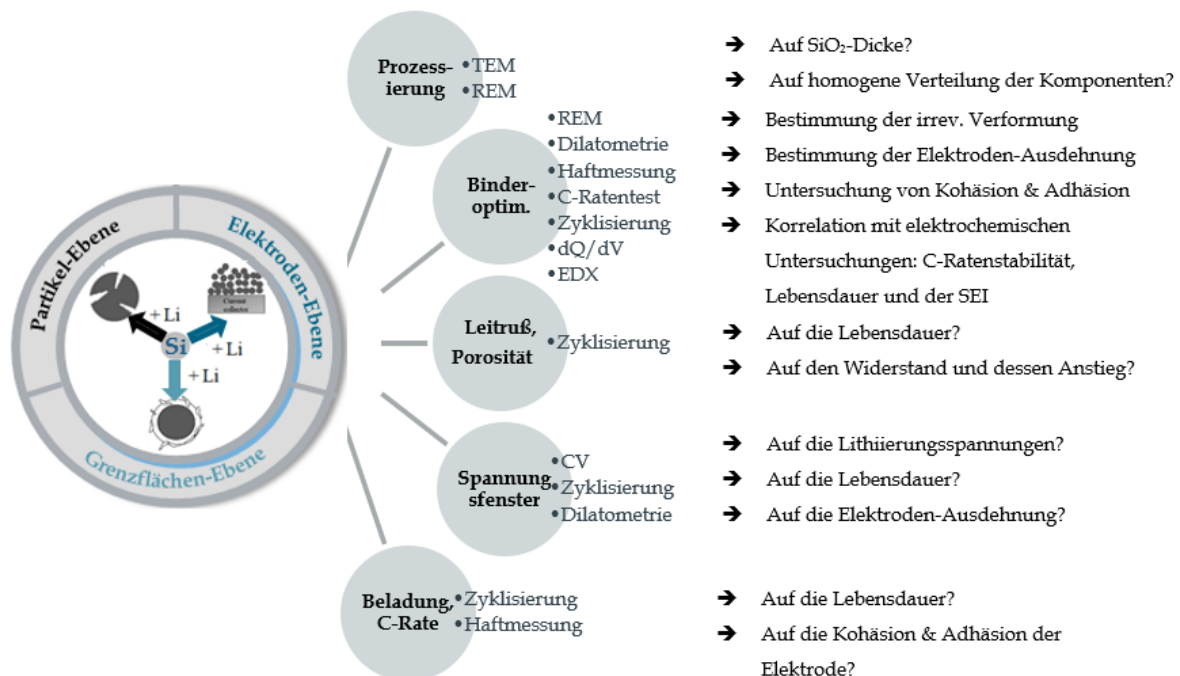


Abbildung 30: Zusammenfassung von Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und verwendeter analytischer Methoden auf Elektroden-Ebene.

### 4.2.1. Einfluss der Prozessierung auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht

Wie aus den vorherigen Ergebnissen hervorgeht, nimmt die SiO<sub>2</sub>-Schichtstärke starken Einfluss auf die Formierung und damit sowohl auf die irreversible, als auch auf die reversible Kapazität. Aus diesen Gründen ist es neben der Qualitätskontrolle des gelieferten Rohmaterials auch von Interesse, die Herstellung der Elektrodenpasten hinsichtlich des SiO<sub>2</sub>-Schichtwachstums auf der Partikeloberfläche zu untersuchen.

In Abbildung 31 sind TEM-Aufnahmen von Siliciumpartikeln nach einer nachgestellten Prozessierung (analogem Energieeintrag bei vergleichbarer Zeit) und nach dem Ausheizen des Materials dargestellt. Es ist keine Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Schichtstärke zu beobachten.

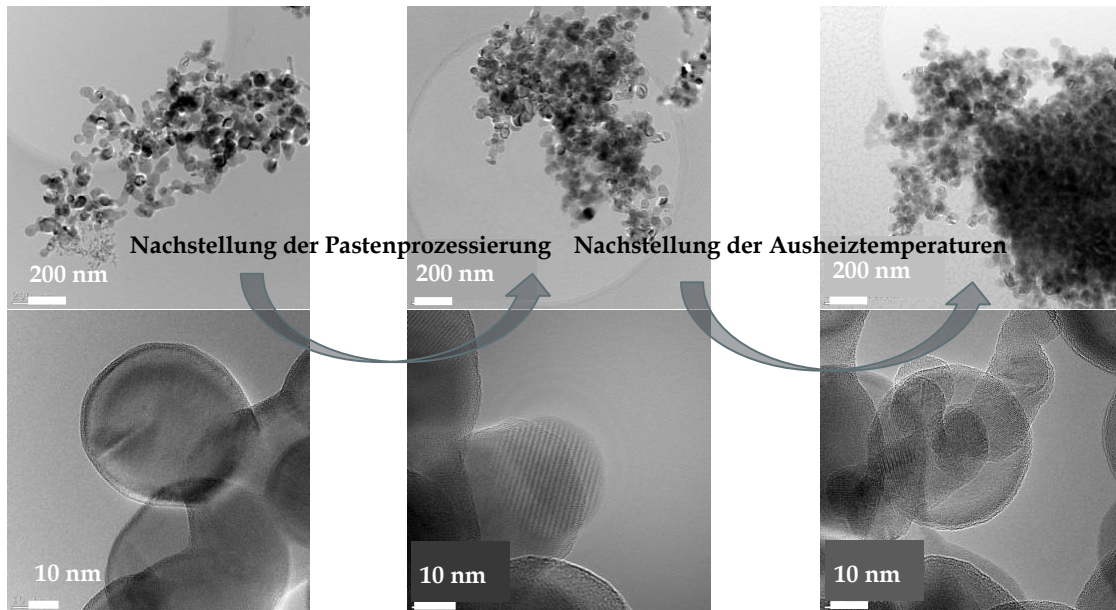


Abbildung 31: TEM-Aufnahmen von Siliciumpartikeln im unbehandelten Zustand, nach Prozessierung und im ausgeheizten Zustand zur Beurteilung der Alterung in Abhängigkeit von der Elektrodenherstellung – Material A.

Anders als von BRETT *et al.* prognostiziert, nehmen weder die Pasten-Prozessierung bzw. Wasser als Lösungsmittel in Kombination mit einer Wärmeentwicklung in Folge des Energieeintrags, noch die Ausheiztemperatur von 120 °C Einfluss auf die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke. [125] Im weiteren Verlauf der Arbeit werden demzufolge sowohl die Prozessierung als auch die Ausheiztemperaturen, wie in Abschnitt 3 beschrieben, durchgeführt.

#### 4.2.2. Binderoptimierung – Eine *in situ*-Netzwerk Generierung

Neben der Zyklenstabilität spricht der Anstieg des  $R_{CT}$  mit zunehmender Zyklierung (s. Abbildung 28) für Einbußen der elektrischen Leitfähigkeit und damit für eine starke Ausdehnung der Elektrode unter Verlust der Elektrodenintegrität. Mit dem Ziel, die Auswirkungen der Volumenausdehnung zu reduzieren, soll das Bindersystem optimiert werden. Um die Elektrode gegen irreversible Verformung zu stabilisieren, sollen die Siliciumpartikel in ein *in situ* gebildetes dreidimensionales Bindernetzwerk eingebettet werden. [86] Im weiteren Verlauf wird zunächst auf die eingesetzten Binderkomponenten eingegangen, die schrittweise Optimierung vorgestellt und anschließend der Bindungsmechanismus des dreidimensionalen Netzwerks validiert.

❖ **Schrittweise Optimierung durch Kombination verschiedener Binderkomponenten:** Auf Grundlage des Forschungsstands wurde CMC mit hohem Molekulargewicht und Substitutionsgrad als Basis der Untersuchungsreihe gewählt. Damit ist zwar der Feststoffgehalt des Binders gering, aber eine hohe Anzahl funktioneller Gruppen und damit potentielle Bindungsstellen gegeben. Unter der Annahme einer Kondensationsreaktion als Bindungsmechanismus und mit dem Ansatz, das Reaktionsgleichgewicht gemäß LE CHATELIER auf die Produktseite zu verschieben, wurden CMC weitere Binderkomponenten geringen pH-Werts hinzugefügt. Darüber hinaus kann durch die Anpassung an einen pH-Wert von 3 der isoelektrische Punkt des Siliciums erreicht und damit besonders günstige Reaktionsbedingungen geschaffen werden. [55]

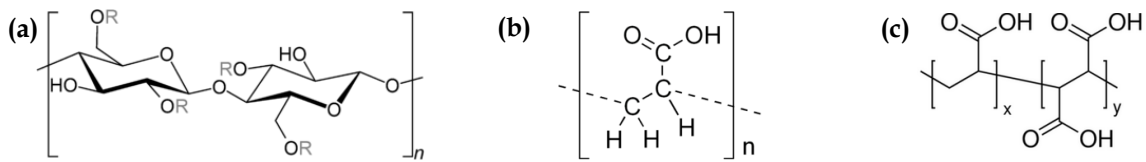


Abbildung 32: Strukturformeln der einzelnen Binderkomponenten von links nach rechts: CMC, PAA, PAMA.<sup>17</sup>

Im ersten Schritt wurde durch die Zugabe von PAA als weitere Binderkomponente gemäß dem Ansatz von BONJAE *et al.* der pH-Wert der Elektrodenpaste auf 4 gesenkt und im darauffolgenden Schritt die (bisher als Dispersionsmittel publizierte) Säure PAMA hinzugeben.<sup>[87]</sup> Neben der Einstellung des pH-Werts soll auch die Stereochemie des in Abbildung 32 (c) abgebildeten Moleküls genutzt werden, um das ein dreidimensionales Bindernetzwerk aufzuspannen. (erwartete Struktur s. Abbildung 33)<sup>[77]</sup>

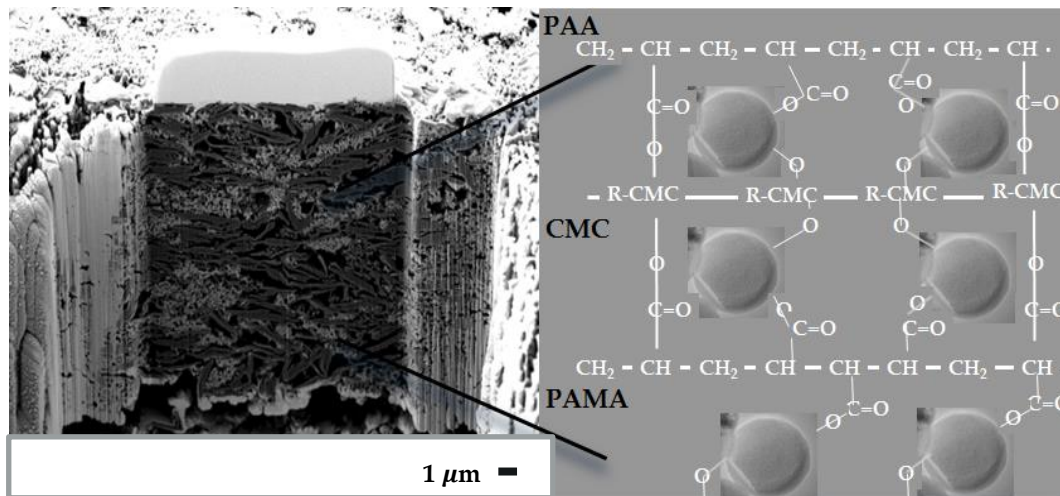


Abbildung 33: Darstellung des Ansatzes des dreidimensionalen Bindernetzwerks mit eingebettetem Siliciumpartikel. FIB-Aufnahme in Kooperation mit der Hochschule Aalen (links). Postuliertes Bindersystem (rechts).

Da sich die Viskosität der Pasten bei gleichbleibendem Feststoffgehalt unter Variation des Binders ändert, wurde die Elektrodenprozessierung bzw. die Dispersion der einzelnen Bestandteile angepasst und optimiert. Wie in Abbildung 34 anhand von REM-Aufnahmen gezeigt, ist unabhängig vom Bindersystem eine gute Verteilung der einzelnen Komponenten gegeben und damit die Binder-Untersuchungen – unabhängig von der Prozessierung – im Vergleich möglich.

<sup>17</sup> Entnommen: <https://de.wikipedia.org/wiki/Carboxymethylcellulose>; <https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Polyacrylsäure>; <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/416053?lang=de&region=DE>

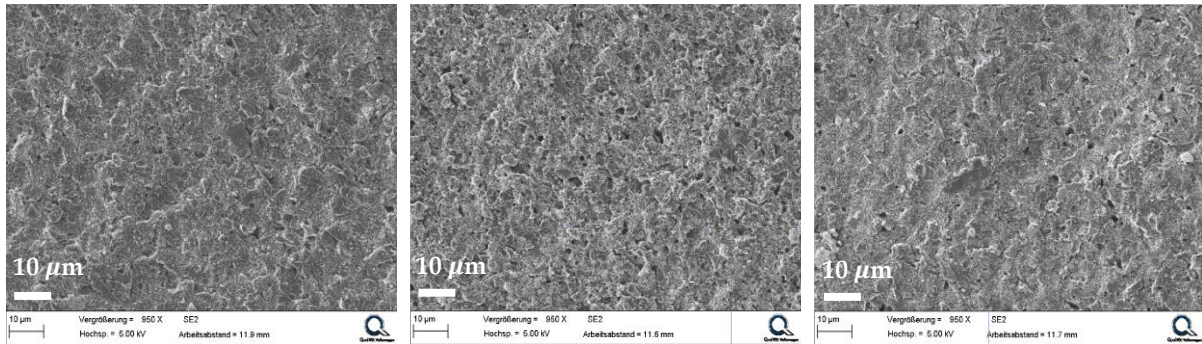


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Elektroden mit verschiedenen Bindern zur Bewertung der Prozessierung in Abhängigkeit von den verschiedenen Bindern. Von links nach rechts: CMC, CMCPAA, CMCPAAPAMA.

**Elektrochemische Untersuchung:** Das Dilatogramm (Abbildung 35 (b)) wurde unter offener Klemmspannung („open cell potential“ OCV) aufgezeichnet und deutet weder auf eine Ausdehnung noch auf Gasbildung hin. Demnach sprechen sowohl der Peakverlauf im CV als auch das Dilatogramm für eine chemische und elektrochemische Stabilität der Binderkombination im Spannungsfenster von 5 mV bis 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

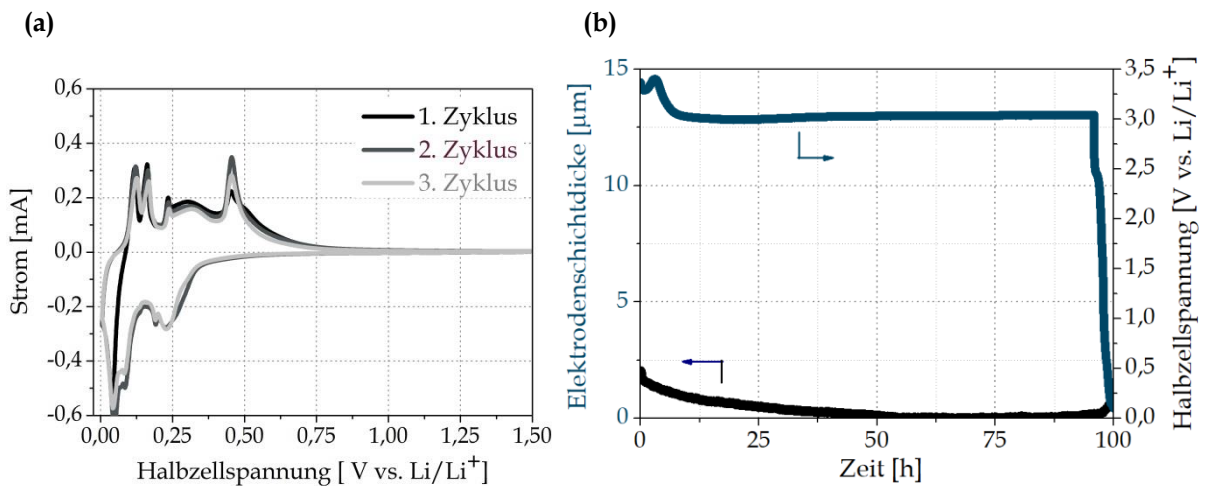
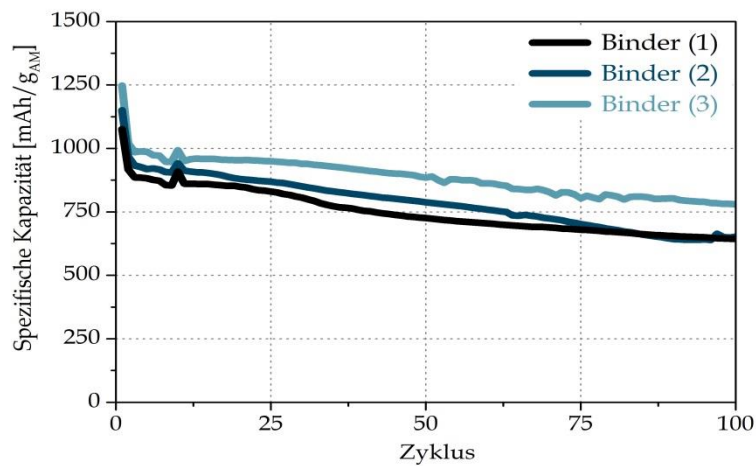


Abbildung 35: Verlauf eines Cyclovoltammogramms vom ersten bis zum dritten Zyklus zur Beurteilung der elektrochemischen Stabilität (a), Verlauf eines Dilatogramms unter OCV-Bedingungen zur Einschätzung der chemischen Reaktivität (b). (Prüfplan s.: 6.4)

In Abbildung 36 (a) und (b) ist die Verbesserung der Zyklen- sowie der C-Raten-Stabilität durch die Zugabe von PAA (Binder 2) bzw. der Kombination aus PAA und PAMA (Binder 3) demonstriert. Die Unterschiede in der elektrochemischen Performance sind – gemäß der in Abbildung 34 gezeigten REM-Aufnahmen – nicht auf unterschiedliche elektronische Leitfähigkeit in Folge unzureichender Verteilung des Leitrußes, sondern vielmehr auf den Einfluss des Binders zurückzuführen. [77]



(a)



(b)

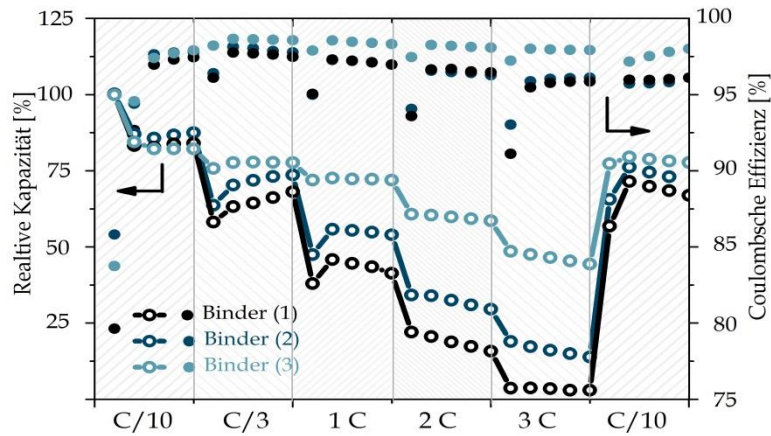


Abbildung 36: Schrittweise Verbesserung der Zyklenstabilität durch die Binderoptimierung (a) und Steigerung der C-Ratenstabilität (b). (Prüfplan s.: 6.4)

Die gute Stabilität bei hohen C-Raten sowie die verhältnismäßig hohe CE und Kapazität nach dem fünften Zyklus und nach Ende des C-Raten-Tests sprechen im Fall von Binder (3) für die Generierung eines stabilen Bindernetzwerks und den Erhalt der Elektrodenarchitektur (s. Tabelle 6). Neben dem mechanischen Vorteil wurde möglicherweise durch die Einbettung des Siliciumpartikels in das Bindernetzwerk die Lithium-Ion-Leitfähigkeit durch das „Ionen-Hopping“ analog zum GROTHUß-Mechanismus über die Ester- und Ether-Bindungen verbessert, was mit der gesteigerten Ratenstabilität in Korrelation steht. [55,87] Neben dem weniger stabilen Bindernetzwerk bei Verwendung des CMC-Binders könnte eine weitere Ursache für die verhältnismäßig schlechte Zyklenstabilität der pH-Wert der Paste sein. Gemäß LUCHT *et al.* ist die  $\text{SiO}_2$ -Schicht bei der Verwendung von CMC mit höherem pH-Wert aufgrund der Oxidation von Siliciumpartikeln dicker als bei sauren Bindern, wie PAA und der Kombination aus CMC und PAA. [70,125] Da im Fall von CMC die OH-Gruppen nicht umgesetzt werden, könnten diese in Folge von Nebenreaktionen mit Phosphorpentafluorid ( $\text{PF}_5$ ) unter Bildung von Phosphoroxfluorid zur Zersetzung von Carbonaten führen. Der damit einhergehende Innenwiderstandsanstieg könnte sich ebenfalls auf die Lebensdauer niederschlagen. [55,87]

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse des C-Ratentests und der Zyklisierung in Abhängigkeit vom Binder.

Binder	$Q_{IR}$ [%]	80 % SoH Zyklisierung	CE 5. Zyklus [%] C-Ratentest	CE 25. Zyklus [%] C-Ratentest
(1)	16	68	93	96
(2)	17	60	93	96
(3)	20	110	95	98

Aus Tabelle 6 und der Abbildung 36 (a) und (b) wird die Abhängigkeit des SEI-Formationsverlusts von der Binderwahl deutlich. Der Formationsverlust ist im Fall von CMC (Binder 1) mit 16 % am geringsten, was mit der Hypothese von HAN *et al.* und den Ergebnissen von JING *et al.* übereinstimmt. Diese haben speziell den Fall der Formierung CMC-haltiger Elektroden untersucht und gezeigt, dass Nebenreaktionen zwischen Lithium-Ionen und Silicium durch CMC gehemmt und damit der irreversible Kapazitätsverlust gesenkt wird. [28] JING *et al.* haben gezeigt, dass speziell der Gehalt der Hydroxyl-Gruppen des CMCs nicht zum ICL beiträgt. [70] Im Fall von PAA – und so auch bei der Kombination aus CMC und PAA – werden laut LUCHT *et al.* zwar Lithium-Ionen während der SEI-Formation auf Kosten eines hohen ICL verbraucht, jedoch eine stabile und dünne SEI gebildet, welche wiederum den Elektrolyten vor weiterer Reduktion während fortschreitender Zyklisierung schützt. [125] Es unterscheidet sich nicht nur der irreversible Kapazitätsverlust und damit voraussichtlich die Stärke der SEI in Abhängigkeit von der Binderwahl, sondern vermutlich auch deren chemische Zusammensetzung, wie anhand der unterschiedlich stark ausgeprägten Peaks bei 1,6 V bzw. 1,8 V vs. Li/Li<sup>+</sup> im dQ/dV-Plot deutlich wird (s. Abbildung 37 (a)). Da bei diesen Spannungen theoretisch noch keine Lithiierung stattfindet und die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden in Folge der homogenen Verteilung vergleichbar sein sollte, sind die Unterschiede des dQ/dV-Plots nicht auf die mechanische bzw. elektronische, sondern vielmehr auf elektrochemische Eigenschaften der Elektroden zurückzuführen.

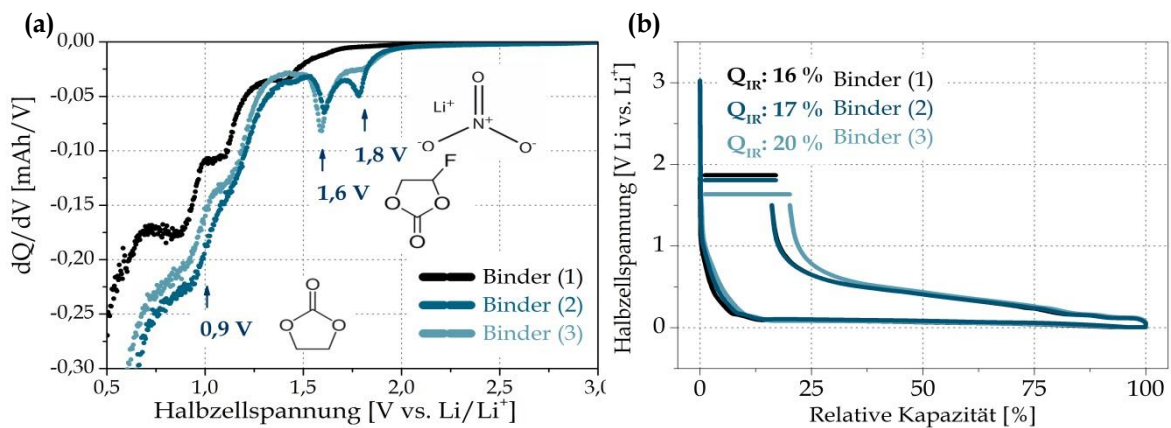


Abbildung 37: dQ/dV-Plot der Elektroden verschiedener Binder zur Untersuchung der SEI (a). Spannungs-Kapazitätsspot während des ersten Zyklus in Abhängigkeit der Binder (b).

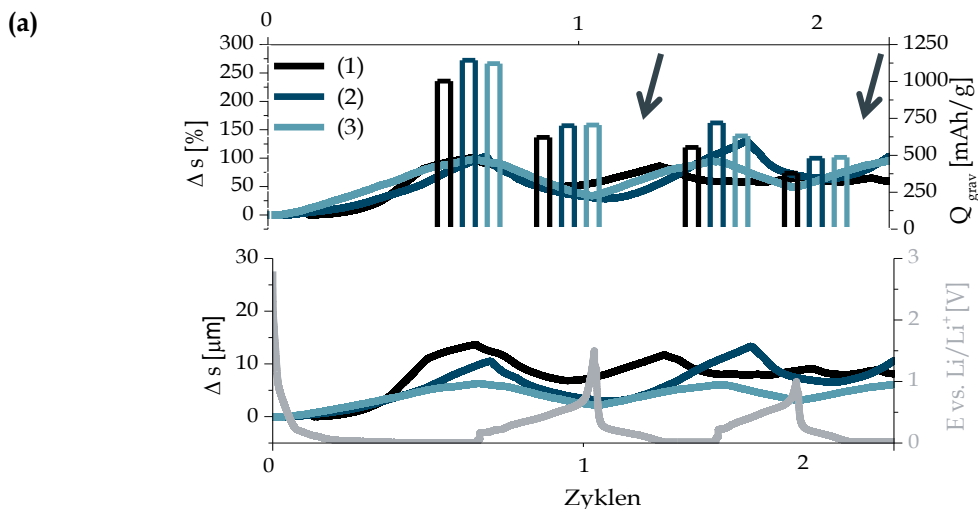
Auffällig ist, dass die Peaks bei 1,6 V bzw. 1,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> bei den Elektroden mit Binder (2) und (3) jeweils auftreten und bei der Elektrode mit Binder (1) ausbleiben. Neben dem Unterschied der freien Hydroxylgruppen liegt ein weiterer in dem pH-Wert der Pasten, welcher laut BRETT *et al.* in Korrelation zum SiO<sub>2</sub>-Gehalt steht. [153] Sowohl die Verschiebung des schwarzen Plots zu geringeren Spannungen als auch die weniger stark ausgeprägten Peaks deuten auf einen höheren Widerstand der CMC-Elektrode hin. Dies korreliert mit der Theorie von BRETT *et al.* bzw. einem höherem SiO<sub>2</sub>-Gehalt und der schlechten Zyklenstabilität (s. Abbildung 36). [153] Die Peaks bei 1,6 V bzw. 1,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> im Fall von Binder (2) und (3) stimmen mit den theoretischen Reduktionspotentialen von

FEC und den anderen Elektrolytkomponenten überein und sind folglich auf deren elektrochemisch induzierte Reaktion zurückzuführen.

**Mechanische Untersuchungen:** Durch die Zugabe von PAMA kann sowohl die Ausdehnung als auch die irreversible Verformung der Elektrode (s. Abbildung 38 (b)) reduziert und damit voraussichtlich unter Erhalt der elektronischen und ionischen Leitpfade ein stabiles Elektrodennetzwerk generiert werden. Bei vergleichbarer Lithiierungs- bzw. Delithiierungskapazität folgt die absolute Ausdehnung folgendem Trend:

$$\text{CMC (Binder 1)} > \text{CMC+PAA (Binder 2)} > \text{CMC+PAA+PAMA (Binder 3)}$$

Diesem folgt auch die irreversible Verformung und damit die Erholung der Elektrode (s. Pfeile in Abbildung 38 (a)). Die in Abbildung 38 (b) dargestellten Elektrodendicken und die irreversible Verformung der Elektrode nehmen mit fortlaufender Zyklisierung zu. Dies spricht zum einen für die Degradation der Elektrodenintegrität und zum anderen für eine unvollständige Delithiierung der Elektrode in Folge des angestiegenen Widerstands. Im Fall der Kombination aus CMC+PAA (Binder 2) zeigt die irreversible Verformung einen nahezu logarithmischen Verlauf. Nach 25 Zyklen nimmt die Elektrodendicke um ca. 52 % und nach 100 Zyklen lediglich um weitere 12 % zu. Wird als weitere Binderkomponente PAMA (Binder 3) hinzugegeben, bleibt das Elektrodennetzwerk über eine längere Zyklendauer stabil. Eine deutliche Zunahme der irreversiblen Verformung ist in Abbildung 38 (b) nach 75 Zyklen zu erkennen. Anders als bei CMC+PAA (Binder 2) nimmt daraufhin die Elektrodendicke jedoch mit fortlaufender Zyklisierung nicht weiter zu. Die Gegenüberstellung der absoluten und prozentualen Elektrodenausdehnung in Abhängigkeit vom eingesetzten Binder sowie die irreversible Verformung stehen in Korrelation mit den elektrochemischen Ergebnissen in Abbildung 36 (a) und (b).





(b)

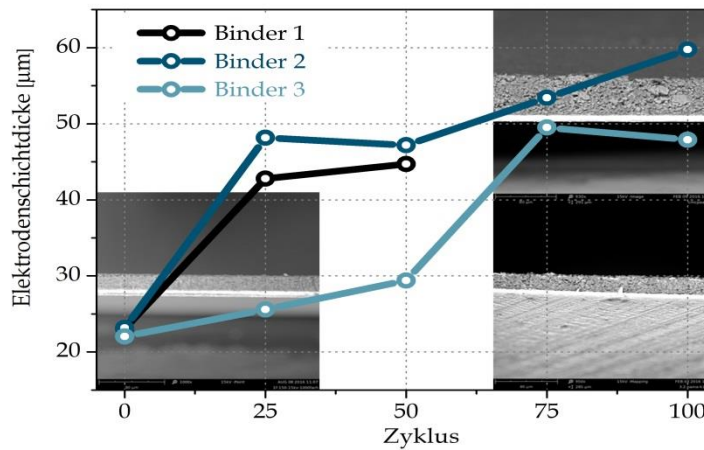


Abbildung 38: Dilatogramm zur Korrelation von Kapazität und relativer sowie absoluter Ausdehnung und Erholung der Elektroden (a), prozentuale irreversible Verformung der Elektroden in Abhängigkeit von den Zyklen (b).

Neben der Kohäsion innerhalb der Elektrode nimmt der Binder durch die Adhäsion mit dem Stromableiter und damit durch den potentiellen Zellwiderstandsanstieg in Folge von Delaminierung des Ableitermaterials Einfluss auf die Zellperformance.<sup>[72]</sup> Im Folgenden sind Haftmessungen der Elektroden gegenübergestellt, um die Kohäsion und Adhäsion der Binder zu bewerten.

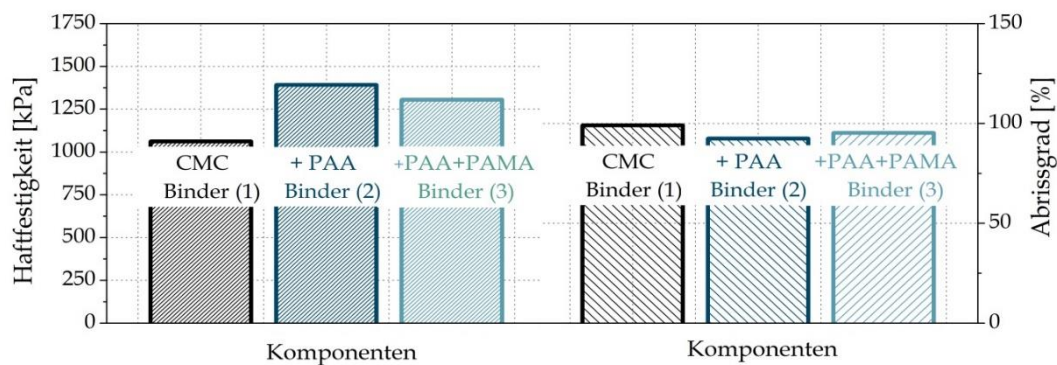


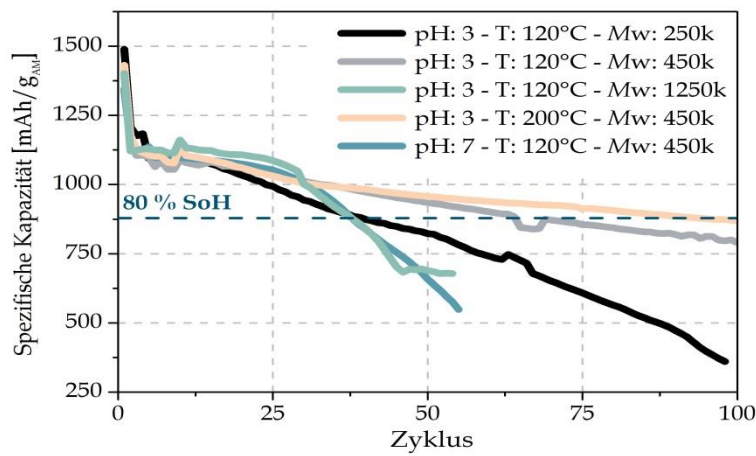
Abbildung 39: Haftmessung als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit den Bindern 1 bis 3.

Wie Abbildung 39 zeigt, liegt die Haftkraft der Beschichtungen mit über 1000 kPa unabhängig von der Binderwahl in einem guten Bereich.<sup>[107]</sup> Der Abrissgrad nahe 100 % deutet auf eine gute Kohäsion innerhalb der Elektrode und damit auf ein starkes Bindernetzwerk bzw. auf eine verhältnismäßig schlechtere Adhäsion zum Ableiter hin. So ist die Haftkraft des Bindersystems aus CMC und PAA (Binder 2) – verhältnismäßig am besten und die Kohäsion innerhalb der Elektrode im Fall vom CMC (Binder 1) und CMC+PAA+PAMA (Binder 3) am stärksten. Die Kombination aus sehr gutem Abrissgrad und guter Haftkraft bestätigt die Generierung eines stabilen Bindernetzwerks und korreliert mit den bisher gezeigten elektrochemischen, mikroskopischen und spektroskopischen Ergebnissen im Fall von Binder 3.

❖ **Validierung von pH-Wert und Temperatur als Triebkraft der Kondensation:** Um den postulierten Mechanismus und den Ansatz zu validieren, die Kondensationsreaktion zwischen den Binderkomponenten und Silicium gemäß LE CHATELIER zu optimieren, sind im Folgenden der Einfluss erhöhter Ausheiztemperatur,

gesenkten pH-Werts und variierten Molekulargewichts des Binders auf die elektrochemische Performance dargestellt.

(a)



(b)

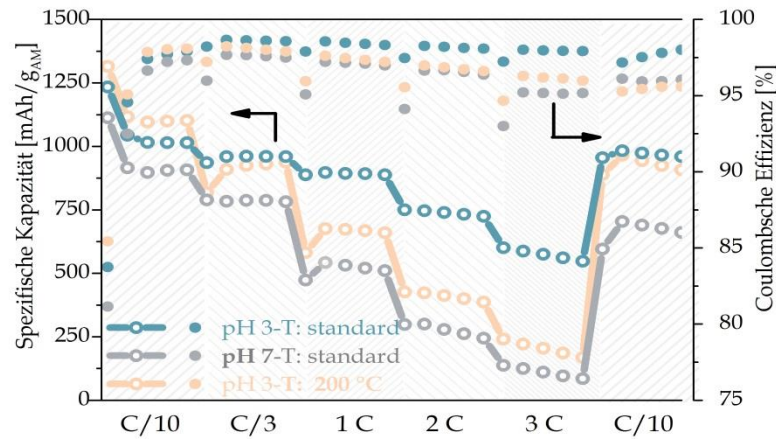


Abbildung 40: Zyklusstabilität (a) und C-Ratentest (b) zur Untersuchung des Einflusses von pH-Wert, Ausheiztemperatur und Molekulargewicht auf die elektrochemische Performance.

Tabelle 7: Quantitative Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen.

Binder	$Q_{IR}$ [%]	80 % SoH	CE 5. Zyklus [%]	CE 30. Zyklus [%]
	1C-Zyklisierung	1C-Zyklisierung	C-Ratentest	C-Ratentest
pH 3 - 120°C	20	70	98	98
pH 3 - 200°C	19	100	98	96
pH 7 - 120°C	18	39	97	96
pH 3 - Mw 250	24	40		
pH 3 - Mw 1250	20	37		

❖ **Auswirkungen des Bindermolekulargewichts:** Um zunächst das Prinzip vom kleinsten Zwang unabhängig von äußeren Faktoren – dem pH-Wert und der Temperatur – zu validieren, ist die Zyklusstabilität zwischen PAA (Binder 2) mit geringem (250 k g/mol) und hohem (450 k g/mol bzw. 1250 k g/mol) Molekulargewicht in Abbildung 40 (a) im Vergleich dargestellt. Da sich das polymere Molekulargewicht ( $M_w$ ) aus dem  $M_w$  der einzelnen Monomere ergibt, werden sowohl die Kettenlänge als auch der Substitutionsgrad berücksichtigt. So wird mit dem Einfluss des Molekulargewichts die Anzahl der Carboxylatgruppen auf die Kondensation und damit

auf das Elektrodennetzwerk untersucht. Da neben dem Molekulargewicht jedoch auch die Lösungsmittelwahl, die Sterik und die Polarität der funktionellen Gruppen Einfluss auf die Struktur des polymeren Netzwerks nehmen, wird für diese Untersuchung die sterisch anspruchloseste Komponente – PAA – gewählt und das Lösungsmittel sowie dessen Anteil konstant gehalten. Der Vergleich der Zyklenverläufe in Abbildung 40 und die Verbesserung um 43 % (s. Tabelle 7) bestätigt den Einfluss des Molekulargewichts bzw. der erhöhten Anzahl potentieller Bindungsstellen deutlich, und damit das Prinzip von LE CHATELIER. Zudem soll mit der Absicht, eine Lithium-Ionen leitfähige artificial SEI durch das Bindersystem auf der Oberfläche der Siliciumpartikel zu generieren, eine hohe Konzentration und homogene Verteilung der COOH-Gruppen von Vorteil sein. [36,55] Dies wird neben gesteigerter Zyklenstabilität und durch die in Abbildung 41 dargestellten mechanischen Eigenschaften der Elektrode bestätigt. Anhand der in Abbildung 41 (a) gezeigten Dilatogramme lassen sich die Ausdehnung und die irreversible Verformung der Elektrode *in situ* sowie in Abbildung 41 (b) *ex situ* durch die REM-Aufnahmen bewerten. Sowohl die absolute Ausdehnung als auch die irreversible Verformung sind stark vom Molekulargewicht des PAA-Binders abhängig. Bei vergleichbarer Lithiierungs- und Delithiierungskapazität (s. Balken in Abbildung 41 (a)) ist die erste absolute Ausdehnung der Elektroden unabhängig vom Molekulargewicht des PAA-Binders. Demgegenüber ist die irreversible Verformung trotz der in den Folgezyklen vergleichbaren Kapazitäten bei geringerem *M<sub>w</sub>* deutlich höher und damit die Degradation der Elektrodenarchitektur größer, was sich anhand mikroskopischer Messungen (REM-Querschnitte in Abbildung 41 (b)) bestätigen lässt. In Korrelation mit dem elektrochemischen Ergebnis bildet das Molekulargewicht von 450 k g/mol mit einer irreversiblen Verformung von 24 % nach 50 Zyklen sowohl gegenüber dem geringeren Molekulargewicht von 250 k g/mol als auch dem höheren *M<sub>w</sub>* von 1250 k g/mol das Optimum. Der Zusammenhang zwischen elektrochemischer Performance und der Funktionalisierung bzw. dem Substitutionsgrad wurde bereits von HOCHGATTERER *et al.* [54,100] und von LEE *et al.* [70] untersucht. [17,36,55] Das Ergebnis dieser Arbeit deckt sich nicht nur hinsichtlich der untersuchten Abhängigkeit der Zyklenstabilität vom DS bzw. der Kettenlänge sowie der Funktionalisierung mit denen der Literatur, sondern auch dahingehend, dass zum Teil widersprüchliche Aussagen bestehen. Laut HOCHGATTERER *et al.* steigt die Zyklenstabilität mit zunehmendem DS [55,101] – wohingegen die Erkenntnisse von LEE *et al.* für eine stärkere Adhäsion zwischen Elektrode und Kupferableiter, eine homogenere Dispersion und einen besseren Kapazitätserhalt bei Verwendung eines DS von 0,7 im Vergleich zu einem DS von 1,28 sprechen. [70] Demzufolge ist im Fall von 250 k g/mol aufgrund geringerer Verbrückungswahrscheinlichkeit [17,55] vermutlich der DS bzw. die Kettenlänge und damit die Anzahl der Carboxylatgruppen zu gering, um ein effizientes Netzwerk zu generieren. Im Gegensatz dazu könnte es im Fall vom *M<sub>w</sub>* von 1250 k g/mol zu Konkurrenzreaktionen zwischen den Carboxylatgruppen von PAMA und PAA und damit zu einem weniger dreidimensionalen bzw. stärker verknäuelten Netzwerk sowie einer uneinheitlichen Verteilung der Lithium-Ionen-leitfähigen

Carboxylatgruppen kommen, was sich jeweils mit den in Abbildung 41 (a) und (b) dargestellten mechanischen Eigenschaften deckt.

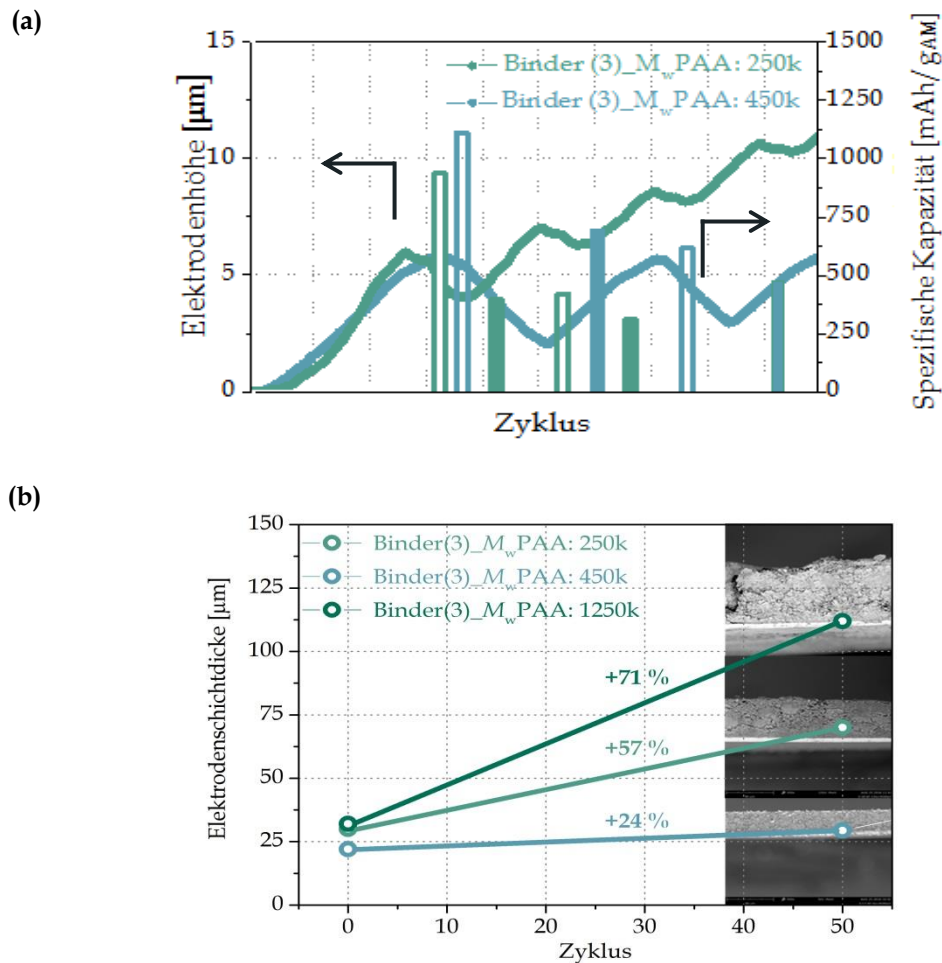


Abbildung 41: Dilatogramm zur Korrelation von Kapazität und relativer sowie absoluter Ausdehnung und Erholung der Elektrode (a), prozentuale irreversible Verformung der Elektrode in Abhängigkeit von den Zyklen (b).

**Auswirkungen der Ausheiztemperatur:** Um zunächst die thermischen Grenzen des Experiments abzustecken und damit die Frage zu klären, ab welchen Temperaturen sich die Binderkomponenten zersetzen, wurden DSC-Messungen durchgeführt. Die endothermen Peaks in Kombination mit dem exothermen Anstieg im Fall von PAA und PAMA deuten auf Schmelzen unter Zersetzung der organischen Verbindungen hin. Zu solchen chemischen Reaktionen zählen bspw. thermische Zersetzung, Polykondensationen sowie Additions- bzw. Polyadditionsreaktionen. [161] Im Fall von PAA scheinen die Reaktionen durch das Schmelzen von Additiven überlagert und die exotherme Zersetzungsreaktion stärker ausgeprägt zu sein. Dies steht im Zusammenhang mit der bei 200-250 °C stattfindenden Cross-Link-Reaktion. Um die Auswirkungen der Temperatur auf die Elektrodenintegrität zu untersuchen, wird im Folgenden für die Ausheiztemperatur eine Reihe von 100 °C, 120 °C und 200 °C gewählt. Die Ausheiztemperatur der Elektroden nimmt sowohl Einfluss auf die Zyklen - als auch auf die C-Ratenstabilität. Wie von Tabelle 7 und anhand von verdeutlicht und in Abbildung 40 (a) und (b) veranschaulicht ist, wird die Zyklenstabilität durch das Ausheizen bei 200 °C um 30 % verbessert. Demgegenüber wird unter diesen Ausheizbedingungen die C-Ratenstabilität verschlechtert, was auf hohe Innenwiderstände hindeutet und damit eine Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehalts auf der Partikeloberfläche bei erhöhten Temperaturen vermuten lässt. [74] Nichtsdestotrotz wird die C/10-Kapazität am Ende des Tests mit 96 % nahezu zurückgewonnen und damit

vermutlich die Elektrodenarchitektur durch die Belastung bei hohen C-Raten nicht beeinträchtigt. Wie in Tabelle 7 zusammengefasst und in Abbildung 40 zu sehen ist, wird bei hohem pH-Wert die Kapazität bei C/10 zu Beginn und am Ende des C-Ratentest nicht bzw. bei geringem pH-Wert nahezu vollständig zurückgewonnen. Neben der unterschiedlichen Kapazität deuten der ICL und die größere Hysterese bei geringen C-Raten auf einen Einfluss des pH-Werts auf die Beschaffenheit der SEI hin.

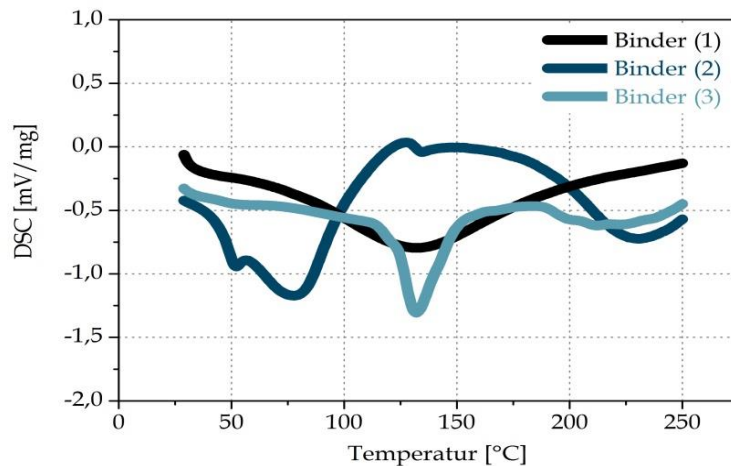


Abbildung 42: DSC-Kurven der verschiedenen Binderkomponenten zur Untersuchung des Temperaturverhaltens.

Um den Einfluss nachvollziehen zu können, sind im Folgenden EDX-Spektren unformierter, formierter und gealterter Elektroden gegenübergestellt. Die unterschiedlich stark ausgeprägten Signale der Elektroden bzw. SEI-Komponenten sprechend für Unterschiede der SEI-Schichtdicke.

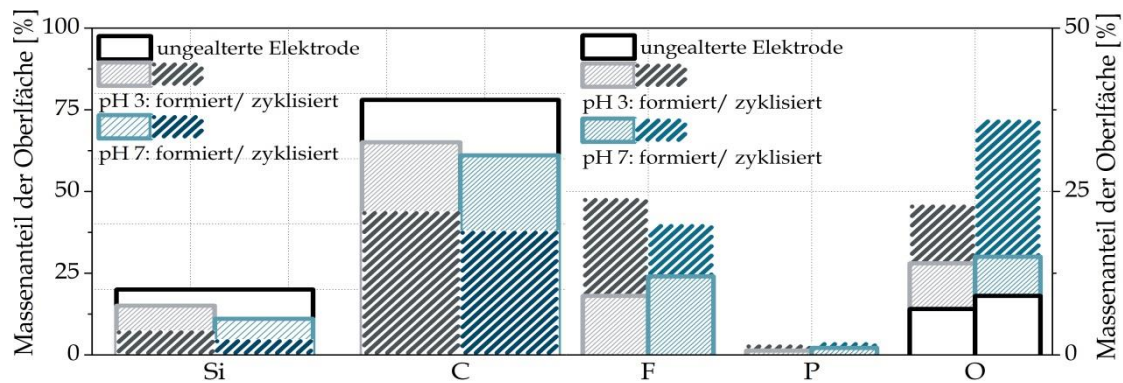


Abbildung 43: Quantitative Gegenüberstellung der EDX-Signale von Aktivmaterial- und SEI-Komponenten zur Untersuchung des Einflusses des pH-Werts auf die SEI-Zusammensetzung.

Die stärkeren EDX-Signale der Aktivkomponenten nach Formierung und im gezykelten Zustand (s. Abbildung 43 links) deuten auf eine dünnere SEI im Fall des niedrigen pH-Werts hin, was durch die jeweils schwächeren Signale der SEI-Komponenten (s. Abbildung 43 rechts) nach der Formierung bestätigt wird. Auch nach dem 50. Zyklus sprechen die Signale der Aktivkomponenten für eine dünnere SEI der pH 3-Elektrode. Der Sauerstoffanteil ist geringer und der Fluoridanteil höher, was auf einen höheren Anteil anorganischer und einen geringeren Anteil organischer SEI-Komponenten hindeutet.

Anhand der in Abbildung 44 (a) dargestellten Dilatogramme lassen sich die Ausdehnung und die irreversible Verformung der Elektrode *in situ* sowie in Abbildung 44 (b) *ex situ* durch die REM-Aufnahmen bewerten.



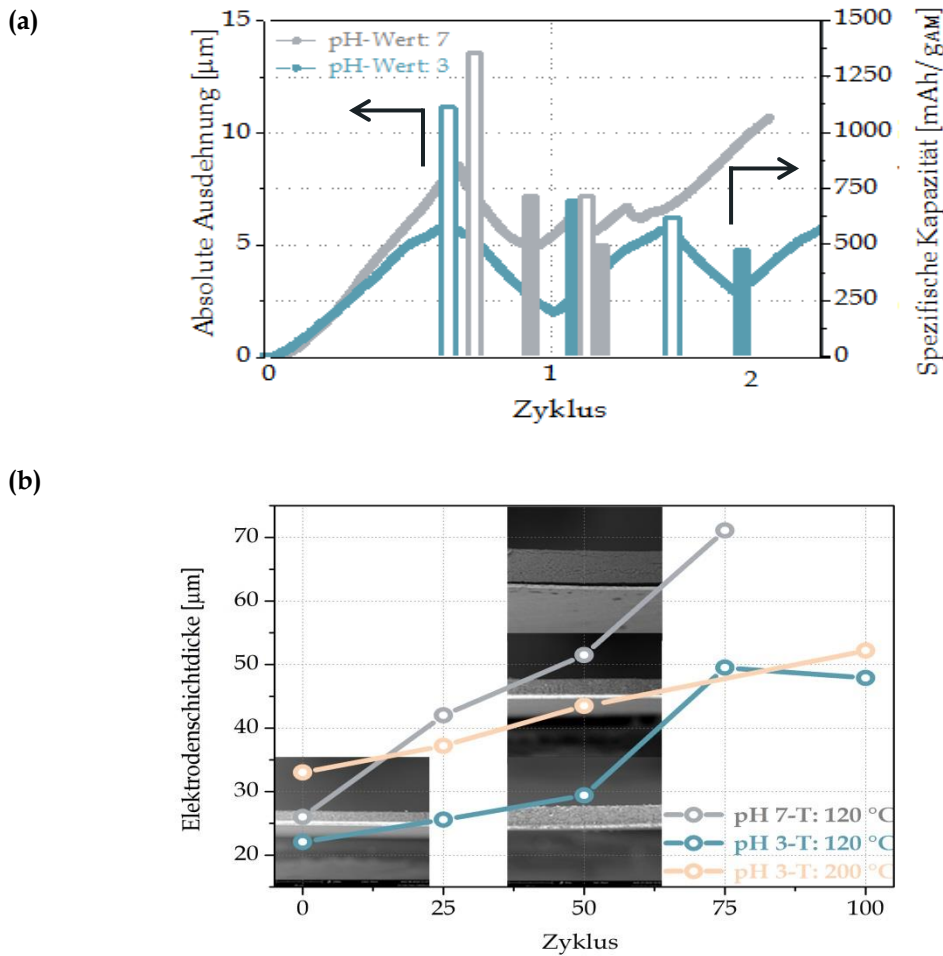


Abbildung 44: Dilatogramm in Abhängigkeit vom pH-Wert (a); Darstellung der irreversiblen Verformung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl auf Basis von REM-Querschnitten in Korrelation mit der Ausheiztemperatur und dem pH-Wert der Paste (b).

Gemäß den REM-Querschnitten steigt die irreversible Verformung der Elektroden im delithiierten Zustand in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ausheiztemperatur an. Die anfängliche Steigung und das Ausmaß der anschließenden Sättigung folgen dem Trend:

$$\text{pH: } 3 \mid \text{T: } 200^{\circ}\text{C} < \text{pH: } 3 \mid \text{T: } 120^{\circ}\text{C} << \text{pH: } 7 \mid \text{T: } 120^{\circ}\text{C}$$

Dieses Ergebnis lässt sich direkt mit der Zyklen- und C-Ratenstabilität korrelieren und spricht für das verhältnismäßig schlecht ausgebildete Binder-Aktivmaterial-Netzwerk im Fall eines hohen pH-Werts.

Um neben der Kohäsion die Adhäsion der Binder im Vergleich bewerten zu können, sind in Abbildung 45 der Einfluss von pH-Wert, der Ausheiztemperatur und des Molekulargewichts auf die Haftkraft und den Abrissgrad dargestellt.

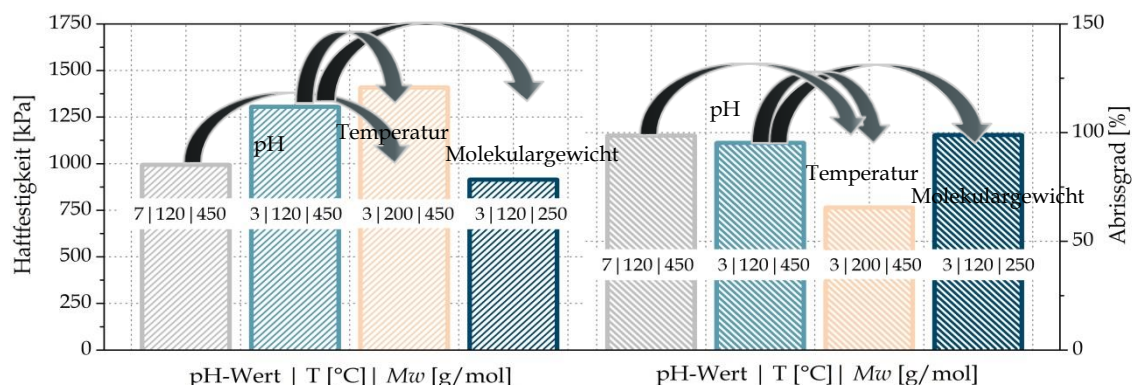


Abbildung 45: Haftmessung als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden unterschiedlicher Ausheiztemperatur (orange), Molekulargewicht (blau-grün), pH-Wert (blau-grau).

Während der Einfluss vom pH-Wert, der Ausheiztemperatur und des Molekulargewichts im Fall des Abrissgrads vernachlässigbar zu sein scheint, ist er speziell im Fall der Haftfestigkeit besonders groß. Die Haftfestigkeit ist im Fall von 450 k g/mol um 30 % größer als bei der Verwendung von PAA mit 250 k g/mol. Dieses Ergebnis steht sowohl im Einklang mit der irreversiblen Verformung und absoluten Ausdehnung als auch mit der um 43 % gesteigerten Zyklenstabilität. Die 31%ige Steigerung der Haftkraft bei einem pH-Wert von 3 lässt sich sowohl mit den mikroskopischen als auch mit den elektrochemischen Ergebnissen korrelieren und spricht für eine Katalyse der Bindernetzwerk-Bildung. So bestätigt die bessere Haftkraft einer ausgeheizten im Vergleich zur unausgeheizten Elektrode den postulierten Bindungsmechanismus und unterstreicht den dargestellten Ansatz der Generierung eines dreidimensionalen Bindernetzwerks.

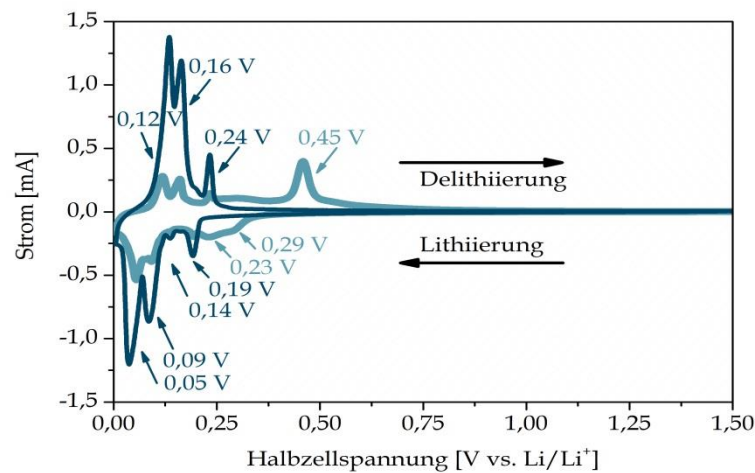
Anhand dieser Versuchsmatrix kann der Mechanismus und der vorgestellte Ansatz bestätigt werden, durch das erhöhte Molekulargewicht, den gesenkten pH-Wert sowie die erhöhte Ausheiztemperatur ein dreidimensionales Bindernetzwerk um den Siliciumpartikel zu generieren und damit eine stabile Elektrodenintegrität zu schaffen.

#### 4.2.3. Einfluss vom Siliciumgehalt und von der Wahl des Spannungsfensters auf die Zyklenstabilität

Ein Ansatz, die Lebensdauer siliciumhaltiger Elektroden zu optimieren besteht darin, das Spannungsfenster und damit die Kapazität bzw. die reversibel in die Elektrode eingespeisten Lithium-Ionen zu limitieren. Um ein grundlegendes Verständnis für den Einfluss des Siliciummaterialanteils auf die elektrochemischen Eigenschaften zu erhalten, werden im folgenden Elektroden mit Si-Gehalten von 0 wt%, 5 wt%, 10 wt% und 15 wt% sowie 20 wt% untersucht. Die Pastenprozessierung wurde jeweils optimiert, sodass Untersuchungen unabhängig von der Verteilung inaktiver und aktiver Komponenten durchgeführt werden können.

Da neben der Wahl des Spannungsfensters auch die C-Rate Einfluss auf den Grad der Ausdehnung und damit die Zyklenstabilität nehmen, wird die Wahl des Spannungsfensters in Abhängigkeit von der C-Rate und in diesem Fall ein Gehalt von 20 wt% Silicium untersucht. Anhand des in Abbildung 46 (a) dargestellten CVs werden die Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften einer reinen Graphit- und einer siliciumhaltigen Elektrode deutlich.

**(a)**



(b)

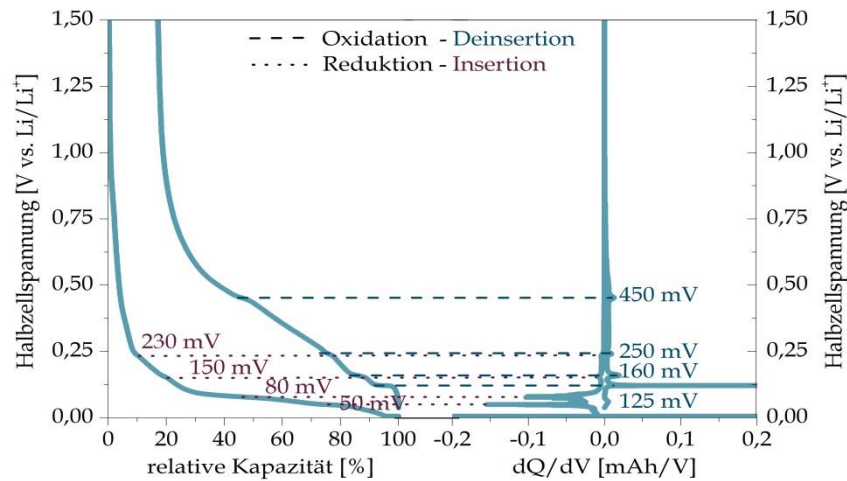


Abbildung 46: Cyclovoltammogramm einer Graphit- (schwarz) und einer siliciumhaltigen (hellblau) Elektrode mit jeweils 80 wt% Aktivmaterial (a) und Korrelation zwischen einem Spannungs-Kapazitäts- und einem dQ/dV-Plot einer siliciumhaltigen Elektrode (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

In Tabelle 8 sind die Spannungen – den entsprechenden Aktivmaterialien zugeordnet – aufgeführt, welche sich mit den Ergebnissen der Literatur decken. [25,36,76] Mit dem Delithierungspeak bei 0,45 V vs. Li/Li<sup>+</sup> wird die Verwendung kristallinen Siliciums und damit das Ergebnis aus Abschnitt 4.1.1 bestätigt. [25,36,38]

Tabelle 8: Zusammenfassung der Delithiierungs- und Lithiierungspeaks und Zuordnung der Aktivmaterialien – Protokoll: s. 6.4. A 4.2.3.

[illegible]

Wie aus Abbildung 47 hervorgeht, beginnt die Lithiierung des Siliciums bei einer geringen Rate von C/10 im Vergleich zum Graphit bei höheren Spannungen. Zudem besteht eine Abhängigkeit der mittleren Spannung vom Siliciumgehalt. Die Spannungslage bzw. die höhere Lithiierungsspannung von 0,23 V bzw. 80 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> bei Si: 20 wt% (Graphit 0,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) ist auf der einen Seite aus sicherheitstechnischen Gründen in Folge der



geringeren Wahrscheinlichkeit für Lithium-Plating von Vorteil, jedoch ist auf der anderen Seite die höhere Delithiierungsspannung hinsichtlich der Energiedichte von Nachteil.

❖ **Einfluss des Siliciumgehalts:** Die untersuchten Elektroden enthalten zwar einen unterschiedlichen Anteil an Silicium, besitzen jedoch alle ca. eine Flächenkapazität von 2,7 mAh/cm<sup>2</sup> (bei C/3), sodass vergleichbare Bedingungen für die Bewertung der Zyklenstabilität gegeben sind.

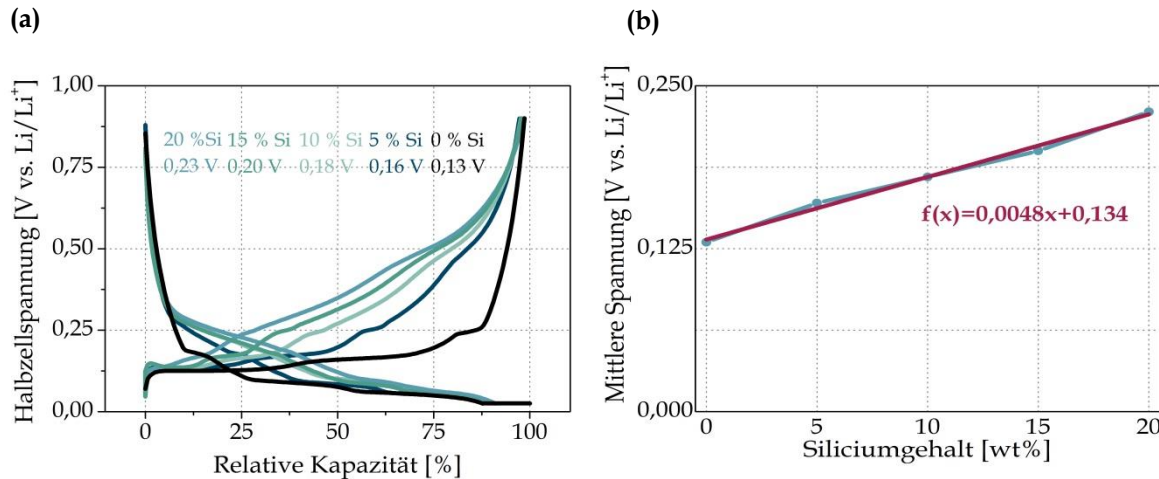


Abbildung 47: Strom-Spannungsplot zur Bestimmung der mittleren Spannung in Abhängigkeit des Siliciumgehalts (nach Formierung des ersten C/3-Zyklus und Zyklenstabilität in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt bei vergleichbarer Flächenkapazität(a). Darstellung der linearen Abhängigkeit der mittleren Entladespannung vom Siliciumgehalt (b). (Prüfplan s.: 6.4))

Wie Abbildung 47 (a) zeigt, ist Silicium bei höheren Halbzellspannungen elektrochemisch aktiv (s. Tabelle 8) und liegt gemäß der Literatur nach der Formierung amorph vor, was das stufenlose Profil und die Verschiebung zu höheren Spannung in Folge des erhöhten Widerstands erklärt. Anhand des Spannungsplots in Abbildung 47 (a) ist der Einfluss des Si-Gehalts auf die Hysterese und die mittlere Spannung gezeigt und in (b) die direkte Korrelation zwischen mittlerer Spannung und dem Siliciumanteil dargestellt. Mit zunehmendem Siliciumgehalt nimmt die mittlere Halbzellspannung (bei C/3 und einem Spannungsfenster: 25 mV-0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) mit einer Steigung von 0,048 V/wt% nahezu linear zu. Neben der daraus resultierenden zusätzlichen Herausforderung beim Balancing zwischen Anode und Kathode hat die Verschiebung der mittleren Halbzellspannung zu höheren Werten verheerende Auswirkungen auf die Vollzellspannung und damit die Energiedichte (s. Abbildung 48).

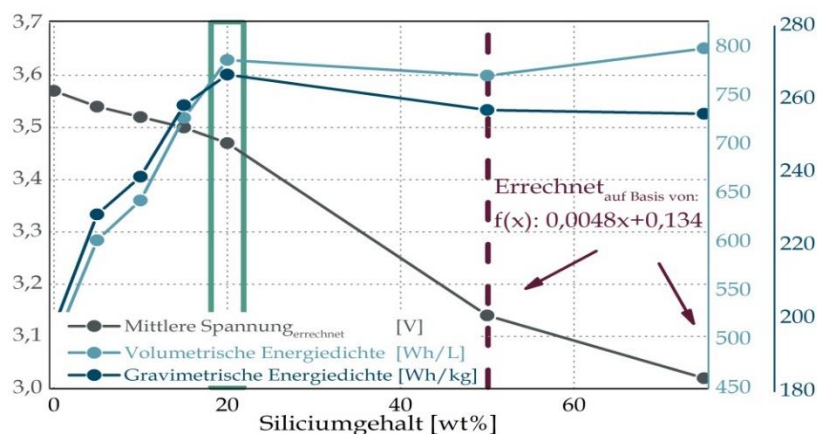


Abbildung 48: Darstellung des Zusammenhangs zwischen mittlerer Spannung in Vollzellen und der Energiedichte unter der Annahme von 30% Porosität in der Anode, einer Beladung von 4,5 mAh/cm<sup>2</sup> in Kombination mit einer NMC-622-Kathode mit einer Porosität von 30% und einer Beladung von 3,6 mAh/cm<sup>2</sup>.

Wird der Si-Gehalt über 20 wt% gesteigert, wird der Einfluss der Kapazitätzunahme durch die Abnahme der Vollzellspannung kompensiert und kein energetischer Vorteil mehr erzielt.

Im Folgenden wird der Einfluss des Siliciumgehalts auf die Zyklenstabilität untersucht. Wie in Abbildung 49 gezeigt, nimmt der Siliciumanteil erwartungsgemäß starken Einfluss auf den CC-Anteil der Gesamtkapazität und damit auf die Zyklenstabilität (a) bzw. den Kapazitätsverlust während der Zyklierung (b) Anders als erwartet, ist der Einfluss auf den ICL gering.

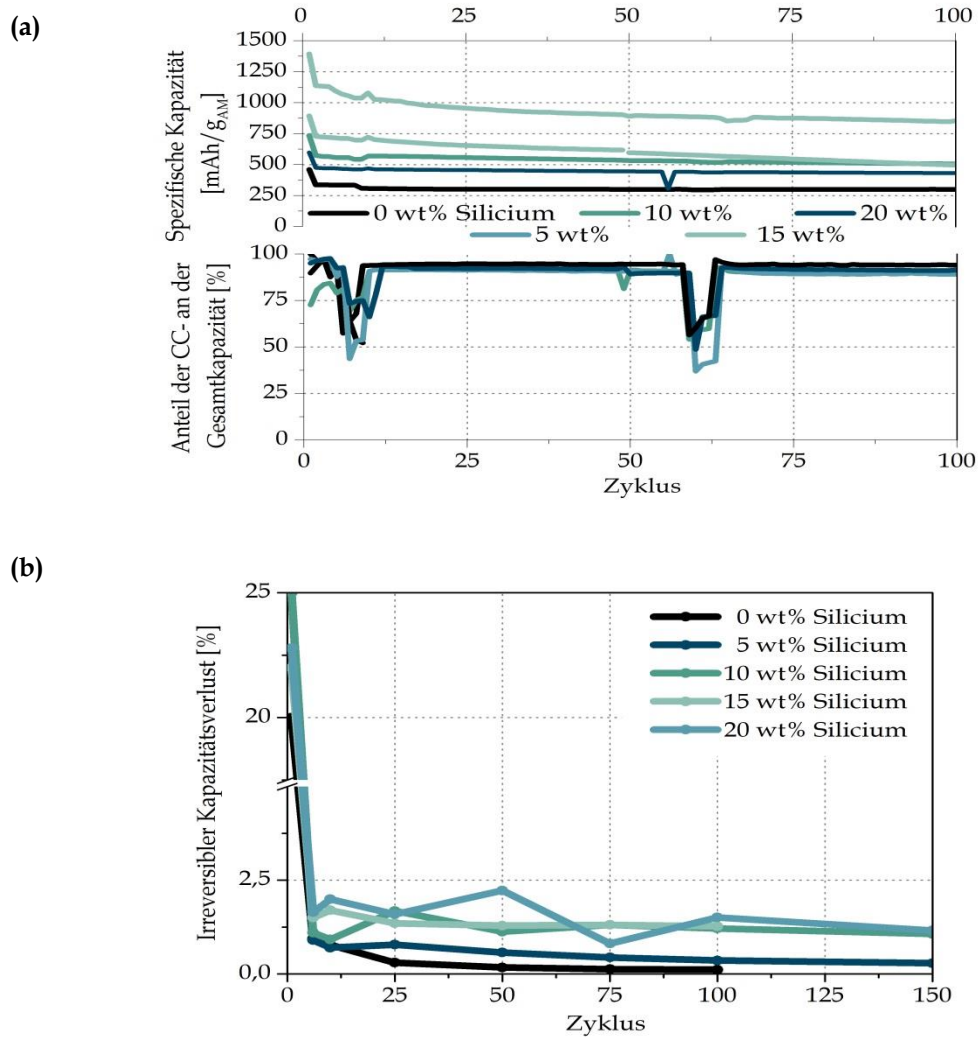


Abbildung 49: Zyklenstabilität (a) und  $Q_{IR}$  (b) in Abhängigkeit vom Silicium-Massenanteil (Prüfplan s.: 6.4).

Nach der Formierung zeigt sich für den irreversiblen Kapazitätsverlust während der Zyklierung folgender Trend, welcher auf zunehmende degradierende Auswirkungen auf die Elektrodenarchitektur und den SEI-Bruch zurückgeführt werden kann:

$$0 \text{ wt}\% < 5 \text{ wt}\% < 10 \text{ wt}\% \approx 20 \text{ wt}\%$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass bei einer Beladung von 2,7 mAh/cm<sup>2</sup> bzw. den jeweiligen Elektrodendicken von 97,7 > 77,7 > 62,2 > 59,5 > 28,0 µm die materialspezifischen Eigenschaften (Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizient für Li<sub>x</sub>A-Si:  $D=10^{-13}$ - $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s vs. Li<sub>x</sub>C:  $D=10^{-11}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s) von denen der Stofftransportprozessen innerhalb der Elektrode dominieren werden (s. Abschnitt 4.2.4). Neben dem in Abbildung 49 (a) dargestellten CC-Anteil an der Gesamtkapazität, vermittelt der in Abbildung 50 dargestellte Spannungsabfall während der OCV-Pausenphase nach Delithierung (links) und Lithierung (rechts) einen Eindruck des Innenwiderstands in Abhängigkeit vom

Siliciumgehalt. Neben der um eine Größenordnung höheren Differenz bei der Delithiierung, zeigt Abbildung 50 unabhängig vom Prozess einen starken Anstieg im Fall von 20 wt% Silicium. Außerdem ist bereits die anfängliche Spannungsdifferenz eine Funktion des Si-Gehalts.

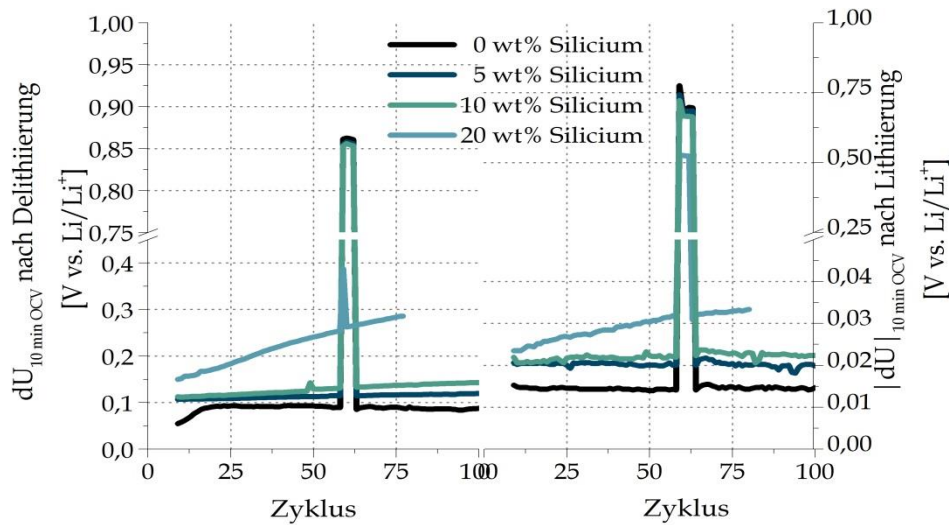
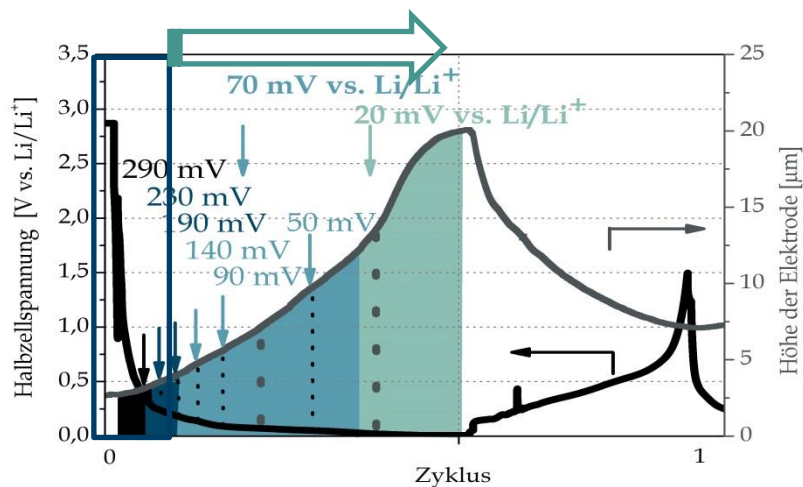


Abbildung 50: Darstellung des Spannungsabfalls innerhalb einer 10minütigen Pause bei offener Klemmspannung nach der Delithiierung bei einer Rate von C/3 bzw. C/20 bis zu einer Spannung von 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (a) und unter CCCV bei einer Rate von C/3 bzw. C/20 bis 25 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> (b).

❖ **Einfluss des Spannungsbereichs:** Die in Tabelle 8 und in Abbildung 46 (b) dargestellten Ergebnisse bilden die Grundlage der anschließenden Untersuchung in Hinblick auf folgende Fragestellungen: **(1)** bei welcher unteren Spannungsgrenze liegt der bestmögliche Kompromiss zwischen gewonnener Lebensdauer und ungenutzter Kapazität und **(2)** inwieweit beeinflusst die Wahl der oberen Abschaltspannung die Lebensdauer?

Zunächst wird der Einfluss der unteren Abschaltspannung untersucht. Sowohl der Verlauf des CVs in Abbildung 46 (a) als auch der  $dQ/dV$ -Plot in Abbildung 46 (b) deuten auf einen Lithiierungsbereich bei einer Spannung zwischen 230 mV bzw. 290 mV und 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> hin, was durch die Korrelation mit der mechanischen Elektrodenausdehnung bestätigt wird (s. Abbildung 51). Die Spannungsbereiche sind farblich abgegrenzt und mit Hilfe von Pfeilen mit denen aus dem CV in Verbindung gebracht.

(a)



(b)

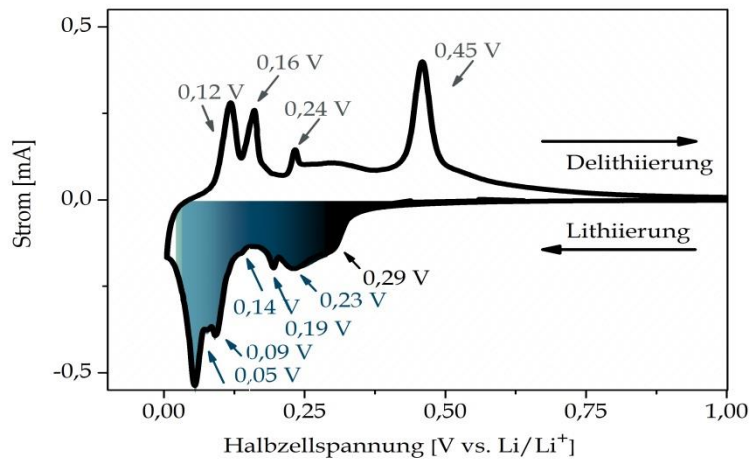


Abbildung 51: Dilatometrische Messung (a) und CV (b) einer siliciumhaltigen Elektrode mit 20 wt% Si zur Korrelation der mechanischen Beanspruchung mit der Spannung und der reversiblen Kapazität - (Prüfplan s.: 6.4).

Der stufenfreie Verlauf in Abbildung 51 (a) lässt sich mit der Stromspannungskurve in Abbildung 46 (b) korrelieren, welche dem einer Ein-Phasenreaktion entspricht. Da zuerst das Silicium (s. Abbildung 46 (a) und Tabelle 8) ab einer Spannung von 190 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> und anschließend das Si/G-Komposit lithiiert wird, entspricht der anfangs nahezu lineare Verlauf nicht den Erwartungen. Die hohe Porosität von 60 % könnte der Ausdehnung der Elektrode zunächst entgegenwirken. Die leichte Zunahme der Elektrodenhöhe bei 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> und der daraufhin bei 20 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> deutliche Anstieg könnten mit der Phasenumwandlung von *a*-Si zu *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> erklärt werden. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, sind die daraus resultierenden mechanischen Auswirkungen bei Spannungen kleiner 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> verheerend. Aus der farblich dargestellten Korrelation zwischen der Elektrodenausdehnung und dem CV in Abbildung 51 (b) wird deutlich, dass die größte Ausdehnung mit einer geringen Kapazität einhergeht (türkis). Demnach könnte die Limitierung der unteren Spannungsgrenze nicht nur hinsichtlich der Alterung vielversprechend, sondern auch in Anbetracht der Kapazitätseinbußen keinen größeren Nachteil mit sich bringen. Im Folgenden wird die Lebensdauer unter Berücksichtigung ungenutzter Kapazität in einem Bereich zwischen 5 mV und 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> untersucht und dabei die untere Abschaltspannung auf 5 mV, 25 mV, 45 mV und 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> begrenzt. Damit soll die mechanische Auswirkung, die Korrelation mit der Kapazität und der Einfluss der Unterdrückung der Bildung von Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> bzw. der Effekt der Zyklierung des amorphen im Vergleich zum kristallinen Silicium untersucht werden. [26,45]

In Abbildung 52 (a) ist ein Vergleich der spezifischen Kapazität und der Lebensdauer in Abhängigkeit von der unteren Abschaltspannung dargestellt. Erwartungsgemäß unterscheidet sich die Lithiierungskapazität in Abhängigkeit vom Spannungsfenster als Funktion der C-Rate. Im Fall geringer C-Raten ist bei einer unteren Abschaltspannung von 5 mV ein Kapazitätsgewinn von jeweils 3,5 %, 7,5 % und 13 % gegenüber 25 mV bzw. 45 mV und 70 mV zu beobachten. So nimmt die Kapazität mit der Begrenzung des unteren Spannungsfensters um jeweils 20 mV sukzessive zunächst um 4 %, anschließend um 6 % und beim Sprung von 45 mV auf 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> um 8 % ab. Der anhand des CVs in Abbildung 51 (b) und Tabelle 8 erwartete Unterschied der Lithiierungskapazität bei 70 mV bleibt aus. Im Fall der C/3 Zyklierung ist ein anderer Trend zu beobachten. Die Lithiierungskapazität ist bei Abschaltspannungen von 5 mV und 25 mV bzw. 45 mV und 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> in einem vergleichbaren Bereich, unterscheidet sich jedoch jeweils um 9 %, was sich mit den dilatometrischen Messungen und der zuvor aufgestellten Hypothese deckt.



Bei geringerer C-Rate nimmt die Zeit für die Phasenumwandlung und deren Verweilzeit ab. Demnach wird vermutlich bei C/3 anders als bei C/10 die untere Abschaltspannung von jeweils 25 mV und 45 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> in Folge von Überspannungen früher erreicht und damit die Kapazität nicht vollständig ausgeschöpft.

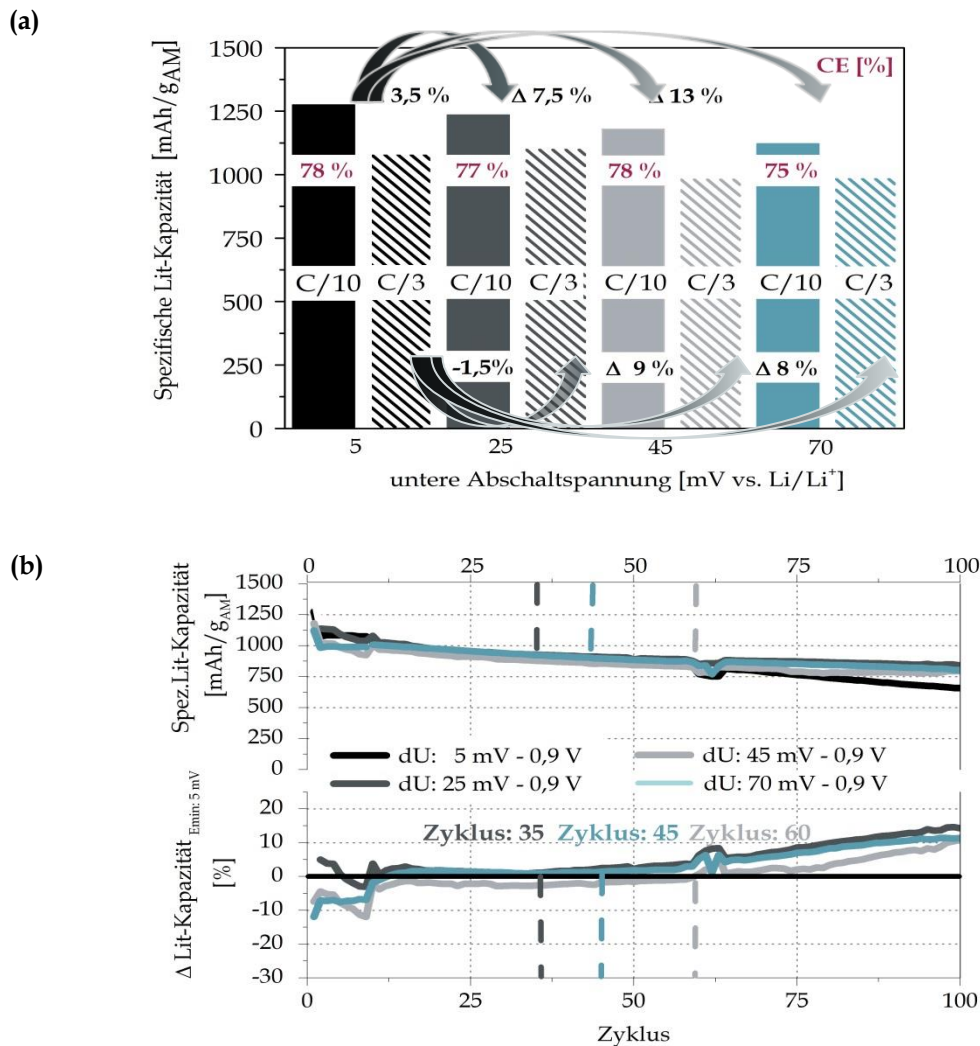
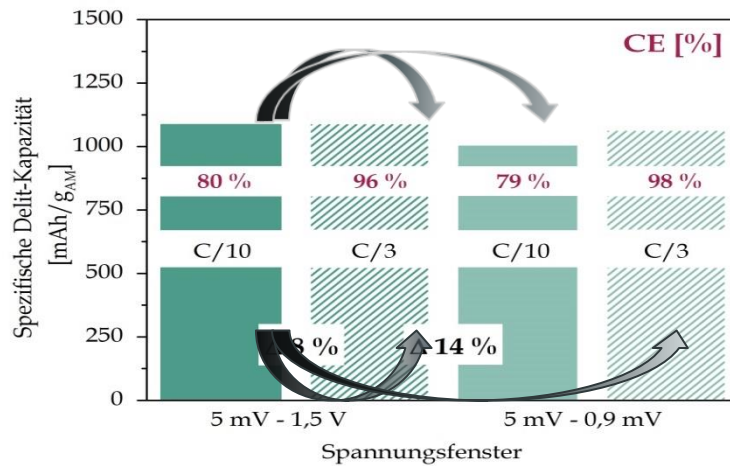


Abbildung 52: Vergleich der ersten Lithiierungskapazität und der Coulombschen Effizienz bei Formierung (C/10) und Zyklisierung (C/3) in Abhängigkeit von der unteren Abschaltspannung (a). Zyklusstabilität und prozentualer Unterschied der Lithiierungskapazität bezogen auf die Kapazität bei 5 mV zur Untersuchung des Kompromisses zwischen Kapazitätsgewinn und verstärkter Alterung in Abhängigkeit von der unteren Spannungsgrenze (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Wie Abbildung 52 (b) zeigt, nimmt die Wahl der unteren Abschaltspannung Einfluss auf die Zyklusstabilität. Die bis 5 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> gezykelte Zelle verliert ab Zyklus 75 stark an Kapazität, wohingegen der Zyklusverlauf der der bis 25 mV und 45 mV betriebenen Zellen vergleichbar und der Verlauf der bis 70 mV betriebenen stabiler ist. In Abbildung 52 (b) ist neben der Korrelation zwischen unterer Spannungsgrenze und der Zyklusstabilität, die prozentuale Abweichung der jeweiligen Lithiierungskapazität von der bis 5 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> gezykelten Zelle dargestellt. Es wird deutlich, ab welchem Zyklus die Wahl der unteren Spannungsgrenze gegenüber Alterungseffekten an Einfluss verliert. Die Lithiierungskapazitäten der bis 5 mV betriebenen Zelle wird jeweils ab Zyklus 35 (25 mV), Zyklus 60 (45 mV) und ab Zyklus 45 (70 mV) kompensiert (Abbildung 52 (b)). Die bis 25 mV betriebene Zelle hat eine vergleichbare C/3-Kapazität wie die 5 mV-Zelle (Abbildung 52 (a)), sodass der geringe Unterschied ab Zyklus 35 in Folge geminderter Alterung abgedeckt ist. Da bei einer unteren Abschaltspannung von 70 mV gegen Li/Li<sup>+</sup> die Rekristallisation bzw. Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>-Phasenbildung ausbleiben soll, entspricht der bereits bei

Zyklus 45 eintretende Schnittpunkt nicht den Erwartungen. Die gewonnene Zyklenstabilität im Vergleich zur 5 mV-Zelle kann vermutlich der geringeren reversibel eingespeisten Lithium-Ionen-Menge und der günstigeren Lithiierungskinetik des *a*-Si gegenüber der des *c*-Si [88] sowie dem für den Partikelbruch weniger kritischen Durchmesser des *a*-Si zugeschrieben werden. [25,26,53] Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, ist die Auslagerung der Lithium-Ionen ist die mechanische Belastung Partikel enorm (s. Abschnitt 2.3.1). Im Folgenden wird der Einfluss der oberen Abschaltspannung auf die Stabilität des Partikels sowie der SEI und damit auf die Lebensdauer untersucht.

(a)



(b)

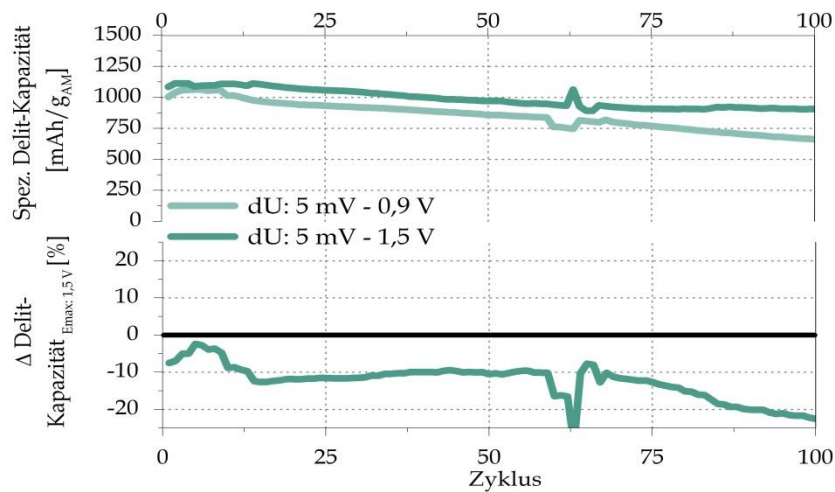


Abbildung 53: Vergleich der ersten Lithiierungskapazität bei Formierung (C/10) und Zyklierung (C/3) in Abhängigkeit von der oberen Abschaltspannung (a). Zyklenstabilität und prozentualer Unterschied der Delithiierungskapazität bezogen auf die Kapazität bei einer Abschaltspannung von 1,5 V zur Untersuchung des Kompromisses zwischen Kapazitätsgewinn und verstärkter Alterung in Abhängigkeit von der unteren Spannungsgrenze (b); (Prüfplan s.: 6.4).

Aus Abbildung 53 (a) geht eine Abhängigkeit der Delithiierungskapazität vom Spannungsfenster, anderes als bei der Wahl der unteren Spannungsgrenze jedoch keine von der C-Rate hervor. Bei einer Änderung der oberen Spannungsgrenze um 600 mV werden 14 % weniger Lithium-Ionen aus der Anode frei. Die C/3-Delithiierungskapazität ist jeweils höher als die C/10-Kapazität. Dies entspricht in Anbetracht der vorherigen Ergebnisse und aus kinetischer Sicht nicht den Erwartungen und deutet auf eine Aktivierung des Materials hin. Da laut der Literatur durch die Senkung der oberen Spannungsgrenze der SEI-Widerstandsanstieg während der

Delithiierung reduziert und damit mehr Kapazität zurückgewonnen werden soll, entspricht auch das Ergebnis der Zyklenstabilität nicht den Erwartungen. [36,153]

❖ **Einfluss des Aktivierungszyklus:** Da ausgehend von den vorhergehenden Ergebnissen bezüglich der Kapazität und Zyklenstabilität zum einen 25 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> als untere Spannungsgrenze von Vorteil zu sein scheint und sich zum anderen eine Aktivierung des Materials andeutet, wird im Folgenden ein Aktivierungszyklus untersucht. In Abbildung 54 sind die Zyklenkurven mit und ohne Aktivierungszyklus ( $\Delta U$ : 5 mV-1,5 V) im Vergleich gezeigt.

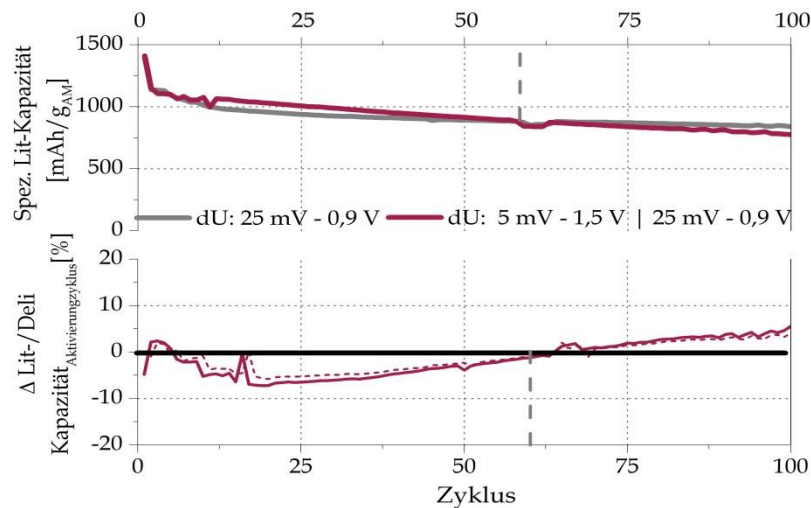


Abbildung 54: Zyklenstabilität und prozentualer Unterschied der Delithiierungskapazität für die verschiedenen Spannungsgrenzen, jeweils bezogen auf die Kapazität bei 5 mV und 1,5 V zur Untersuchung des Einflusses eines Aktivierungszyklus - (Prüfplan s.: 6.4).

Es wird ein negativer Einfluss des Aktivierungszyklus sowohl auf die Kapazität als auch auf die Zyklenstabilität deutlich. Wird während des ersten Zyklus eine untere Abschaltspannung von 5 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> gewählt, scheint bis Zyklus 55 mehr Kapazität reversibel in die Elektrode eingespeist zu werden. Sowohl die Delithiierungs- als auch die Lithiierungskapazität sind zwar bis Zyklus 55 ohne Aktivierungszyklus geringer. Über Zyklus 55 hinaus verliert die Zelle ohne Aktivierungszyklus im Vergleich weniger Kapazität (Abbildung 54 unten), sodass diese nach 100 Zyklen über 7 % mehr Kapazität verfügt.

Der bestmöglichen Kompromiss hinsichtlich Lebensdauer und Kapazität ergibt bei der Wahl eines Spannungsfensters von 25 mV bis 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Demnach wird weiteren Verlauf der Arbeit auf einen Aktivierungszyklus verzichtet und die Zyklierung in diesem Spannungsfenster durchgeführt.

Da die mittlere Spannung nicht nur eine wichtige Rolle hinsichtlich der Energiedichte spielt, sondern sich auch der Verlauf der Strom-Spannungskennlinie indirekt auf das Balancing und damit direkt auf die Vollzellmessungen auswirkt, ist im Folgenden die Abhängigkeit der mittleren Spannung vom Spannungsfenster dargestellt.

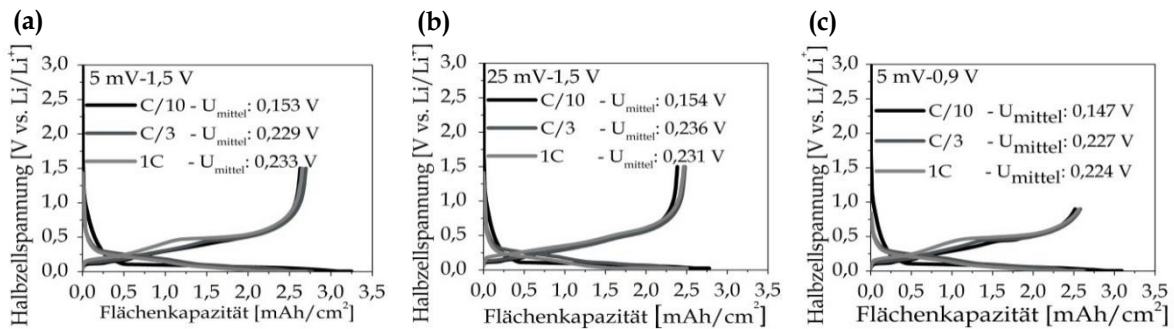


Abbildung 55: Vergleich der mittleren Spannung in Si/Li-Halbzellen als Funktion des Spannungsfensters und in Abhängigkeit von der C-Rate.

Anhand des Vergleichs von Abbildung 55 (a) bis (c) wird die starke C-Raten-Abhängigkeit der mittleren Spannung deutlich. Unabhängig von der Wahl der Abschaltspannungen unterscheidet sich die bei C/10 ermittelte Spannung von denen bei C/3- bzw. 1C- bestimmten Werten. Bei C/10 variiert die mittlere Spannung mit der Wahl der oberen Abschaltspannung, welche im Fall von Vollzellmessungen durch die Wahl der Kathode bestimmt wird. Aus dem Vergleich von Abbildung 55 (a) und (c) ergibt sich ein Unterschied von 10 mV bei Abschaltspannungen von 0,9 V bzw. 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Bei höheren C-Raten kommen die Kinetik bzw. die Transportprozesse zum Tragen, was im Zusammenhang mit der zunehmenden mittleren Spannung auf einen zunehmenden elektronischen und ionischen Widerstand hindeutet. Da die Wahl der C-Rate einen stärkeren Einfluss auf die mittlere Spannung als die Spannungsgrenzen nimmt und die Zyklisierung bei C/3 durchgeführt wird, sind Auswirkungen der Spannungsgrenzen vernachlässigbar.

#### 4.2.4. Einfluss von C-Rate und Beladung

Neben den Elektrodenkomponenten und dem Spannungsfenster, haben vor allem die Beladung bzw. die Schichtdicke einen gravierenden Einfluss auf die Zyklenstabilität.<sup>[54]</sup> In der Literatur werden siliciumhaltige Elektroden meist mit Beladungen unter 1,0 mg/cm<sup>2</sup> und geringen Strömen ( $< 400$  mA/g) untersucht.<sup>[63]</sup> Die oftmals vielversprechenden Ergebnisse lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf Elektroden höherer Beladung übertragen. Da für die automotive BEV-Anwendung hohe Energiedichten zwingend notwendig und damit Anoden mit einer Flächenkapazität größer 4,0 mAh/cm<sup>2</sup> nötig sind, wird im Folgenden das elektrochemische Verhalten solcher Elektroden untersucht.

❖ **Einfluss der Stromrate:** In Folge der limitierten Lithium-Ionen-Diffusion in Silicium (für Li<sub>x</sub>a-Si:  $D = 10^{-13}$ - $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s vs. für Li<sub>x</sub>C:  $D = 10^{-11}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s (prismatische Fläche *zig zag-face*) und der im Vergleich zu Graphit um vier Größenordnungen geringeren elektronischen Leitfähigkeit,<sup>[126]</sup> stellt die Belastung mit hohen Stromraten, welche für das Schnellladen automotiver Zellen fundamental sind, eine Herausforderung dar. Im Folgenden ist die Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der C-Rate (1C vs. C/3) gegenübergestellt.



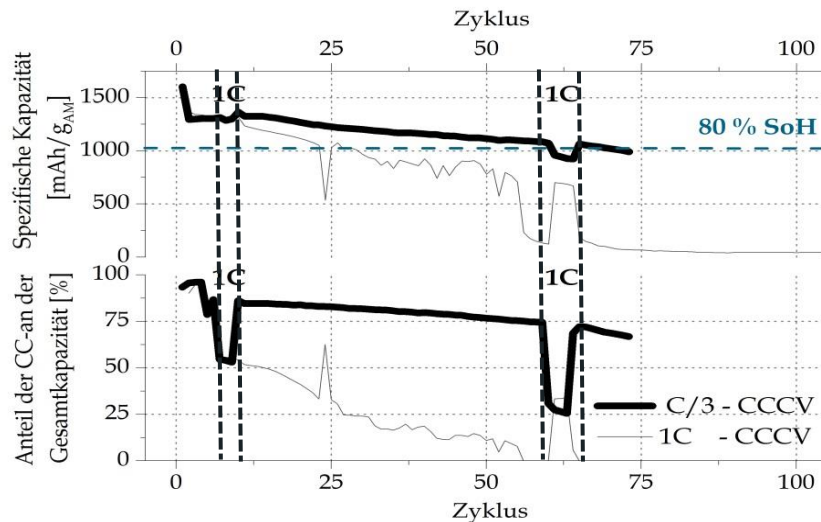
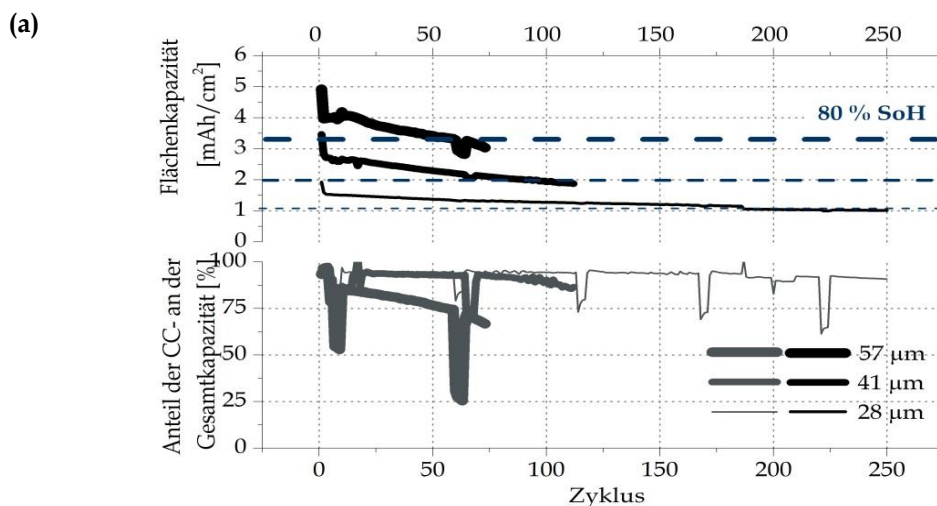


Abbildung 56: Zyklusstabilität in Abhängigkeit von der C-Rate (1C vs. C/3) für eine dicke Elektrode mit einer Beladung von  $4,0 \text{ mAh/cm}^2$  - (Prüfplan s.: 6.4).

Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, wird im Fall der 1C-Zyklisierung bereits nach 25 Zyklen, bei einer C/3-Zyklisierung hingegen nach 75 Zyklen die Grenze von 80 % SoH erreicht. Der in Abbildung 56 unten dargestellte prozentuale CC-Anteil der Gesamtkapazität zeigt eine starke Polarisation für hohe Stromraten, welche erwartungsgemäß bei dicken Elektroden besonders ins Gewicht fällt. Die Kapazität wird nach 10 Zyklen zu 50 % und nach 50 Zyklen lediglich zu 10 % im CC-Schritt gewonnen. In Folge der starken Überspannungen innerhalb der Elektrode wird vermutlich die Abschaltspannung verfrüht erreicht und damit weniger Kapazität eingespeist, was den starken Unterschied der Kapazität erklärt, der bereits direkt nach der Formierung vorliegt.

❖ **Einfluss der Beladung:** Um den Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Beladung zu verdeutlichen und diesen in Korrelation mit der Elektrodenkinetik zu bringen, sind in Abbildung 57 jeweils die Flächenkapazitäten der Zyklen bis zum Erreichen von 80 % SoH, bzw. bis zum Schnittpunkt zwischen der CC- und CV-Kapazität, in Abhängigkeit von der Beladung dargestellt



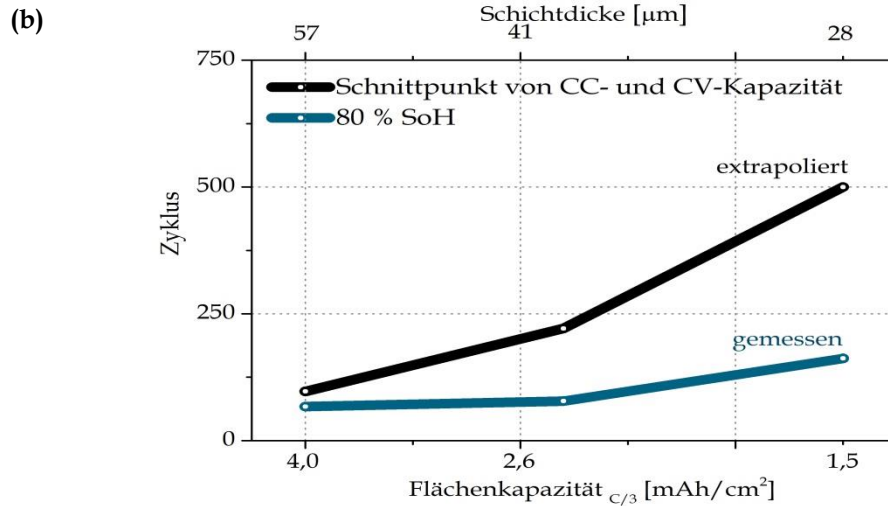


Abbildung 57: Zyklenverhalten verschieden stark beladener Elektroden und prozentualer Anteil der CC-Kapazität an der Gesamtkapazität zur Untersuchung des kinetischen Einflusses (a), Anzahl der Zyklen bis das „end of life“-Kriterium erreicht wurde und Punkt, ab dem die CV-Kapazität überwiegend zur Gesamtkapazität beiträgt in Abhängigkeit von der Beladung (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Die Zyklenstabilität ist eine Funktion der Elektrodenbeladung, wie die Gegenüberstellung von theoretischer und gemessener Kapazitäten in Abhängigkeit von der C-Rate zeigt. Das elektrochemische Verhalten der Elektroden mit dünner und mittlerer Flächenbeladung unterscheidet sich kaum, während das der Elektrode mit hoher Beladung (Schichtdicke 57  $\mu\text{m}$ ) stark abweicht. Wie zuvor in Abbildung 48 dargestellt, ist jedoch für das Erreichen der energetischen Ziele unter den getroffenen Annahmen anodenseitig eine Flächenkapazität von mindestens 4,5 mAh/cm² (C/3) nötig, was angesichts der hier präsentierten Ergebnisse eine klare Herausforderung darstellt. Wie in Abbildung 57 (b) gezeigt, besteht jeweils ein exponentieller Zusammenhang zwischen Flächenkapazität und der Zyklenzahl, bis 80 % SoH sowie der Schnittpunkt von CC- und CV-Kapazität erreicht sind. So macht Abbildung 57 den gravierenden Einfluss der Beladung bzw. der Schichtdicke auf die Zyklenstabilität deutlich. Der Schnittpunkt zwischen CC- und CV-Kapazität gibt Einblick in die Elektrodenkinetik und deutet auf eine Korrelation zwischen Schichtdicke und Überspannung innerhalb der Zelle hin. Da mit der Beschichtungsstärke die Polarisation innerhalb der Elektrode zunimmt, wird die Abschaltspannung verfrüht erreicht und der Anteil der CC-Kapazität an der Gesamtkapazität beim Laden nimmt ab. [63]

Tabelle 9: Gegenüberstellung theoretischer und praktischer Kapazitäten in Abhängigkeit von der Beladung der Elektrode.

Elektrodenstärke [ $\mu\text{m}$ ]	Theo. Kapazität [mAh/g <sub>AM</sub> ] (Theo.)	$\Delta Q$		$\Delta Q$		Zyklenzahl (80 % SoH)
		Theo. vs. Praxis	Lit-Kapazität (C/10) [mAh/g <sub>AM</sub> ] (Praxis)	C/10 vs. C/3	Lit-Kapazität (C/3) [mAh/g <sub>AM</sub> ]	
28	2,3	0,2	2,1	0,6	1,5	164
41	3,6	0,2	3,4	0,7	2,7	77
57	5,8	0,8	5,0	1,0	4,0	65

Der Schnittpunkt ist kritisch, da fortwährend der Großteil der Kapazität über den CV-Schritt eingespeist wird und damit die Ladedauer zunimmt. Bereits zu Beginn der C/3-Zyklisierung und damit unabhängig von einer verstärkten Alterung in Folge der Volumenausdehnung werden – anders als im Fall der dünnen Elektroden – bei hoher Elektrodenbeladung lediglich 85 % der Kapazität über den CC-Schritt eingespeist, was in Anbetracht des 80 % SoH-Kriteriums als „End of life“, verhältnismäßig wenig ist. Während der Zyklisierung dürften die Alterungseffekte bei dicken Elektroden, welche mehr Raum für Agglomeratbildung bieten, eine größere Fläche für

erneute SEI-Bildung besitzen und mechanisch stärker beansprucht sind, stärker ins Gewicht fallen. Ein weiterer Punkt ist die mit zunehmender Elektrodendicke abnehmende Adhäsion des Binders und das verhältnismäßig größere Porenvolumen, <sup>[62,63]</sup> was durch die Haftfestigkeit, wie in Abbildung 58 gezeigt, bestätigt wird.

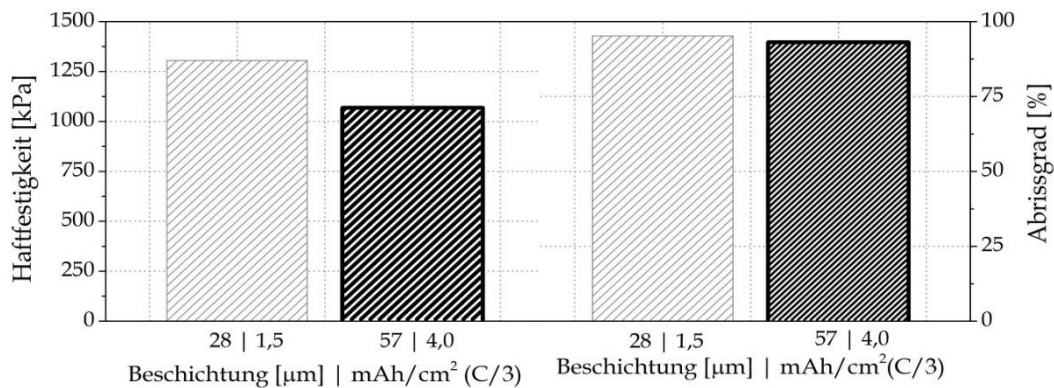


Abbildung 58: Haftfestigkeit (links) und Abrissgrad (rechts) als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit Beladungen von 1,5 mAh/cm<sup>2</sup> (dünn) und 4,0 mAh/cm<sup>2</sup> (dick).

#### 4.2.5. Einfluss von Leitruß und Verdichtung

Im Folgenden wird das Verbesserungspotential der Zyklenstabilität durch die Verwendung von Leitadditiven und unterschiedliche Elektrodenverdichtung untersucht. Der Einsatz von Leitzusätzen soll dabei helfen, ein effektiveres elektrisch leitfähiges Netzwerk zu generieren und damit eine uneinheitliche Polarisierung innerhalb der Siliciumpartikel in Folge geringer Leitfähigkeit zu vermeiden. <sup>[25,126]</sup> Die Verpressung der Elektroden beeinflusst neben der Komponentenwahl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit, außerdem führt eine stärkere Verpressung zur Steigerung der volumetrischen Energiedichte. Im Folgenden wird die Verdichtung der Elektroden mit dem Ziel, den Kompromiss zwischen verbesserter elektrischer Anbindung und Zerstörung der ionischen Leitpfade zu finden, untersucht.

❖ **GM15 - eine Alternative zu SP65:** Mit ihrer Blutplättchen-Form im Nano-Maßstab sollen die parallel zum Stromableiter ausgerichteten GM15 Graphen-Nanoplatelets eine lamellenartige bzw. „Multi-Layer“-Morphologie ausbilden können und damit zu einer Verbesserung der Zyklenstabilität führen. <sup>[77]</sup> Um den negativen Einfluss einer unzureichenden Dispersion der Leitadditive im Vorfeld ausschließen zu können, wurden die Leitadditive in dem entsprechenden Bindergemisch von der Firma FUTURE CARBON vordispersiert und daraufhin der Anodenpaste zugefügt.

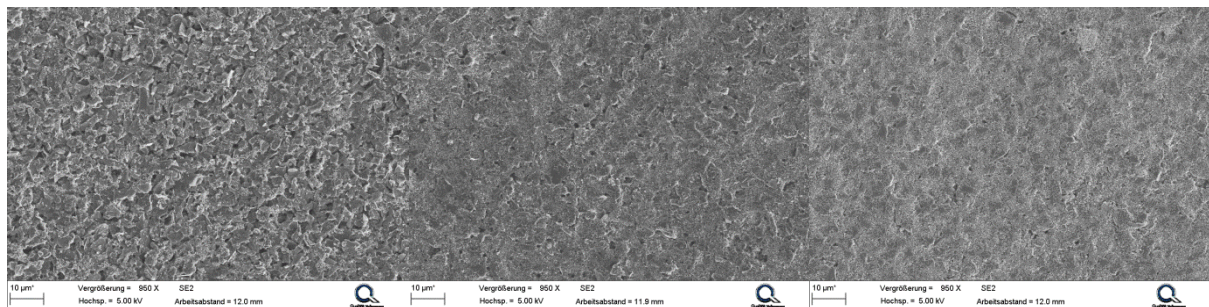


Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Elektroden mit verschiedenen Leitadditiven: GM15 (a); SP 65 (b); SP 65 – kalandriert (c) zur Untersuchung der Dispersion der verschiedenen Elektrodenkomponenten.



Anhand der in Abbildung 60 dargestellten Korrelation zwischen der Lebensdauer und dem CC-Anteil an der Gesamtkapazität lassen sich auch die Zyklen- und C-Ratenstabilität im Zusammenhang mit dem Zellinnenwiderstand untersuchen. In Abbildung 60 (a) ist der Einfluss des Leitadditivs während der Formierung und in (b) während der Zyklierung bei verschiedenen C-Raten zwischen C/3 über 1 C bis hin zu 3 C dargestellt.

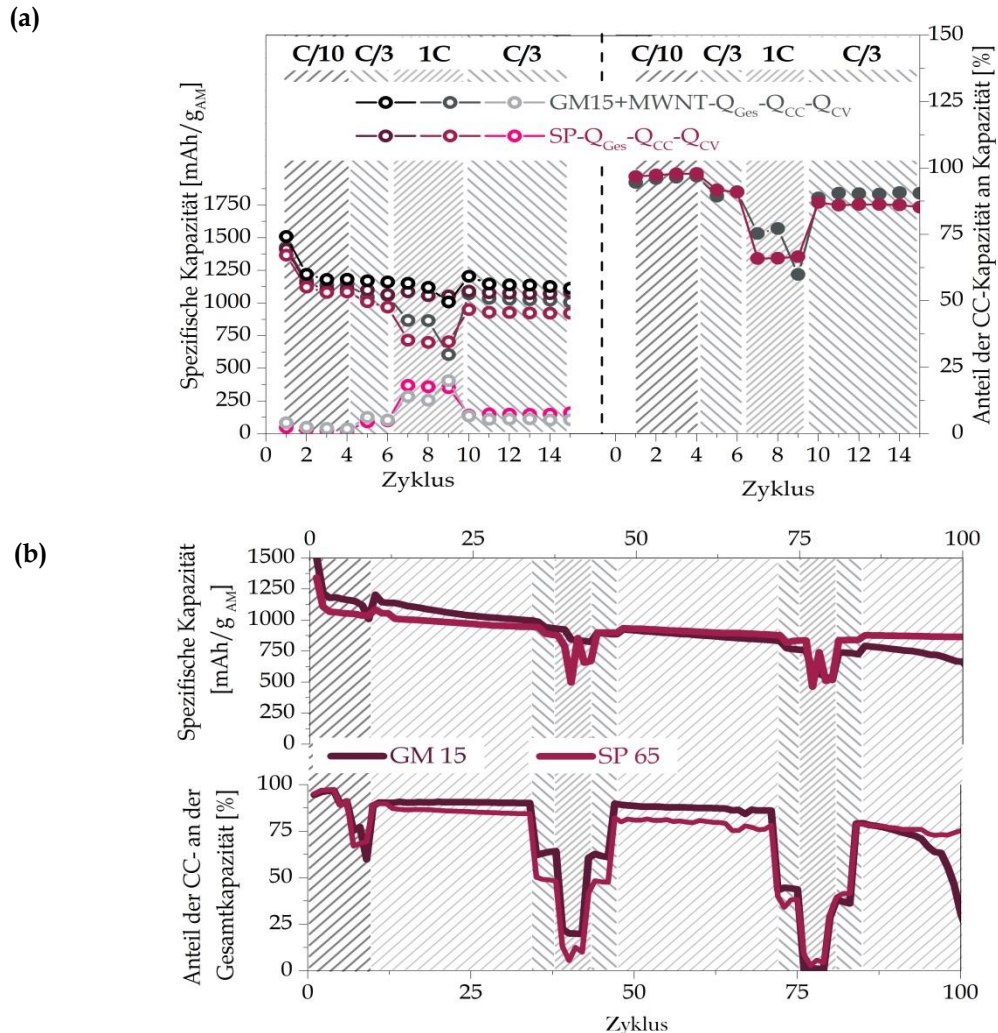


Abbildung 60: Zyklen- und Ratenverhalten von Zellen mit den Leitrußen GM15 und SP 65 während der Formierung (a) und während der Zyklierung (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Die zu erkennenden Einbußen der Kapazität aus dem CC-Schritt bei einer erhöhten Rate von 1 C sprechen im Fall von SP 65 für einen höheren Zellinnenwiderstand bzw. eine schlechtere Lithiierungskinetik innerhalb der Elektrode. Neben der geringeren Lithium-Ionen-Diffusionshemmung in Folge der Morphologie des GM15 könnten Unterschiede der Elektrodenbeschaffenheit, wie die Porosität und Tortuosität, sowie Auswirkungen auf die SEI Ursachen für die bessere Ratenbeständigkeit der GM15-haltigen Elektroden sein. Unter der Annahme, dass die reversible Lithiierungskapazität der Elektroden vergleichbar und unabhängig von der Wahl der Leitadditive ist, deuten neben der höheren C/3-Kapazität während der Zyklierung die C-Raten- sowie die Zyklenstabilität und der prozentuale Anteil des CC-Schritts an der Gesamtkapazität auf ein besseres Elektrodenetzwerk im Fall der GM15-haltigen Elektroden bis zum 75. Zyklus hin. [41] Nach 75 Zyklen unterscheidet sich der Anteil des CC-Schritts während des Ladens mit 1C bzw. 3C nicht mehr in Abhängigkeit von den Leitadditiven und die GM15-haltige Elektrode verliert stark an Zyklenstabilität. Eine Ursache dafür könnte das Zusammenspiel zwischen der

Morphologie der Leitadditive und der Agglomeration der Siliciumpartikel bzw. der Umorientierung der Elektrodenarchitektur sein. Im Fall des plättchenförmigen GM15 ist vermutlich das Leitadditiv-Netzwerk weniger stabil als beim faserähnlichen SP65. Diese Theorie sollte sich durch fortführende Untersuchung der Elektrodenquerschnitte ab Zyklus 75 bestätigen lassen.

❖ **Kalandrierte vs. unkalandrierte Elektroden:** Nicht nur aufgrund des Einsatzes von nanoskaligem Material geringer Schüttdichte, sondern auch durch den verhältnismäßig hohen Binder- und Leitadditivanteil ist es eine Herausforderung, die angestrebten gravimetrischen bzw. volumetrischen Energiedichten der BEV-Zellen zu erreichen (s. Abbildung 48). So wird mit zunehmender Verdichtung das freie Volumen der Elektrode reduziert, was hinsichtlich der volumetrischen Kenngrößen und der elektronischen Leitfähigkeit von Vorteil, jedoch im Hinblick auf das verringerte Volumen, welches der Partikelausdehnung und dem Elektrolyt zur Verfügung steht, besonders im Fall von Silicium von Nachteil. [41]

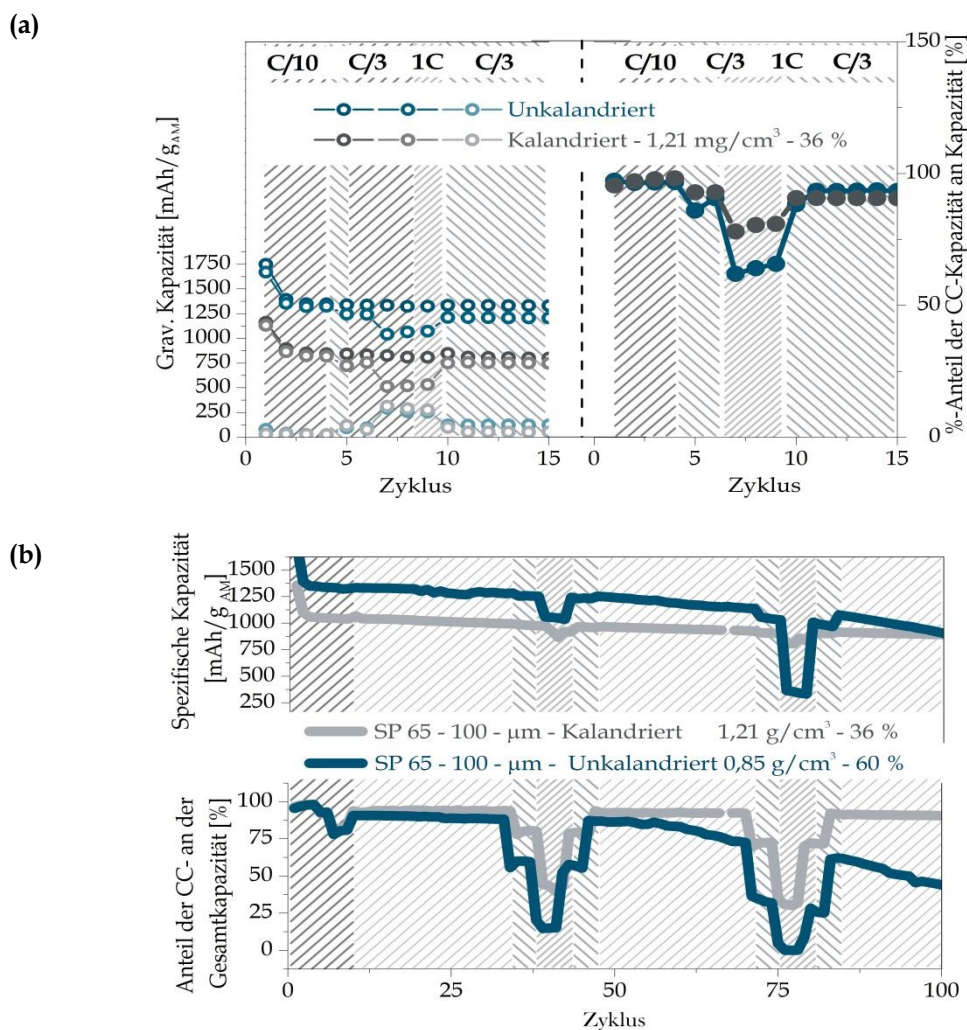


Abbildung 61: Zyklen- und Ratenverhalten von Elektroden mit verschiedenen Verdichtungen – 1,21 mg/cm<sup>3</sup> vs. 0,85 g/cm<sup>3</sup> bzw. 36 % vs. 60 % – während der Formierung (a) und während der Zyklierung (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Die Porosität der Elektrode ist vom verwendeten Lösungsmittel, dessen Anteil und den Trockenbedingungen, aber auch von den Materialeigenschaften wie Härte, Partikeldurchmesser und Verteilung sowie der Schüttdichte abhängig. Daher ist die optimale Verpressung nicht ohne weiteres von Material zu Material übertragbar und die Untersuchung zeitintensiv und nicht trivial, sodass im Folgenden nur beispielhaft die elektrochemische Performance einer Elektrode mit einer Verdichtung von 1,21 g/cm<sup>3</sup> bzw. einer Porosität von 36 % mit der einer

unverpressten Elektrode verglichen wird. Die im Fall der kalandrierten Elektrode gesteigerte Zyklenstabilität (s. Abbildung 61 (b) oben) und optimierte Elektrodenkinetik (s. Abbildung 61 (b) unten) deuten auf einen positiven Effekt der Verdichtung hin, was vermutlich auf eine Verbesserung elektronischer Kontakte innerhalb der Elektrode bzw. des elektronischen Netzwerks zurückzuführen ist. [41] So werden während der Verpressung weder die Brücken zwischen Binder und Leitruß zerstört, noch die Elektrode aufgrund der geringeren Porosität unzureichend mit Elektrolyt benetzt. [41] Außerdem scheint der Effekt des reduzierten Puffers, der im Fall der verdichteten Elektrode für die Volumenausdehnung zu Verfügung steht, vernachlässigbar zu sein. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von MAZOUZI *et al.*, welche gezeigt haben, dass zwar eine anfängliche Porosität von 60 % die Ausdehnung bis zu einer Halbzellspannung von 1,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> vollständig kompensieren kann, es jedoch bei niedrigeren Spannungen zur Degradation der Elektrode sowie Umorientierung einzelner Komponenten kommt und damit die Porosität an Einfluss auf die Zyklenstabilität verliert. [55] Um die Auswirkungen der Verpressung auf die Kohäsion und die Adhäsion zum Stromableiter beurteilen zu können, sind im Folgenden die Haftfestigkeit und der Abrissgrad einer verpressten und einer unverpressten Elektrode im Vergleich dargestellt (Abbildung 62).

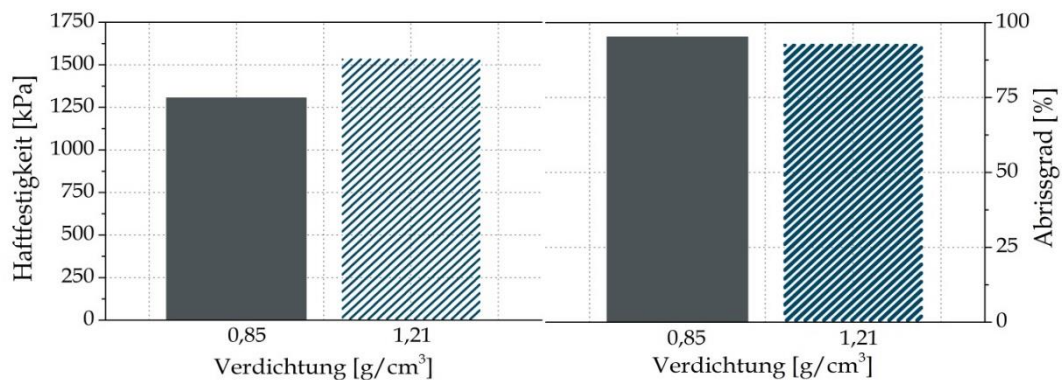


Abbildung 62: Haftfestigkeit (a) und Abrissgrad (b) als quantitatives Maß der mechanischen Eigenschaften von Elektroden mit einer Verdichtung von 1,21 g/cm³ und 0,85 g/cm³.

Die Haftkraft der Elektroden ist unabhängig von der Verdichtung mit mehr als 1000 kPa in einem zufriedenstellenden Bereich. Die Korrelation von Abrissgrad und Haftfestigkeit spricht für eine verbesserte Kohäsion im Fall der verdichteten Elektrode, was im Einklang mit der gesteigerten Zyklenstabilität in Abbildung 61 steht. [160]

#### 4.2.6. Fazit

❖ **Einfluss der Prozessierung auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht:** Um die Einflüsse der SiO<sub>2</sub>-Schicht (s. Abschnitt 4.1.1) auf die nachfolgenden Untersuchungen abschätzen zu können, wurden die Siliciumpartikel unter Prozessbedingungen (s. Abschnitt 3) mittels TEM hinsichtlich ihrer SiO<sub>2</sub>-Schicht untersucht. Die TEM-Aufnahmen (s. Abbildung 31) zeigen, dass weder die Kombination aus wässrigem Lösungsmittel und dem Wärmeeintrag während der Dispergierung, noch die Ausheiztemperatur [123] zu einer SiO<sub>2</sub>-Schichtzunahme führen. Damit können die Elektroden im Folgenden unabhängig von der SiO<sub>2</sub>-Schicht und deren Einflüssen untersucht werden.

❖ **Binderoptimierung:** Der Ansatz, die Elektrodenarchitektur durch die Generierung eines dreidimensionalen Bindersystems gegenüber der Volumenausdehnung zu stabilisieren, konnte durch die Kombination aus CMC+PAA+PAMA realisiert werden. Das Bindersystem ist elektrochemisch in einem Spannungsfenster von 5 mV bis 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> stabil und chemisch inert (s. Abbildung 35). Es führt zu einer 46 %igen Steigerung der Zyklenstabilität, einer Verbesserung der Ratenfestigkeit und zur Reduzierung des ICL um 2 % (s. Tabelle 6 und

Abbildung 36). Die postulierte *in situ* Generierung des Bindernetzwerks konnte mittels mikroskopischer (s. Abbildung 38 (b)) und mechanischer Messungen (s. Abbildung 38 (a) und Abbildung 39) bestätigt werden. Die Elektrodenarchitektur sowie die Adhäsion zum Stromableiter wurden verbessert und die irreversible Verformung der Elektrode im ersten Zyklus um 58 % bzw. nach 50 Zyklen um 38 % reduziert. Untersuchungen verschiedener Bindermolekulargewichte, unterschiedlicher Ausheiztemperaturen und der Einfluss vom pH-Wert haben die folgenden Zusammenhänge gezeigt:

- **Molekulargewicht des PAA-Binders:** Mit dem Ziel, über die Erhöhung von  $M_w$  bzw. durch die Steigerung des Substitutionsgrads und der Binderkettenlänge, das Gleichgewicht der postulierten Kondensationsreaktion zwischen Binder und Aktivmaterial auf die Produktseite zu verschieben (Prinzip des kleinsten Zwanges - LE CHATELIER), wurde PAA drei verschiedener  $M_w$  untersucht. Es hat sich folgender Trend gezeigt:

1C-Zyklusfestigkeit und ICL (s. Abbildung 40):

**450 k g/mol (70 Zyklen) > 250 k g/mol (37 Zyklen) > 1250 k g/mol (40 Zyklen)**

**450 k g/mol (20 %)  $\approx$  1250 k g/mol (20 %) < 250 k g/mol (24 %)**

**Irreversible Verformung nach 50 Zyklen (s. Abbildung 41) und Haftkraft (s. Abbildung 45):**

**1250 k g/mol (+71 %) > 250 k g/mol (+57 %) > 450 k g/mol (+24 %)**

**450 k g/mol (1305 kPa) > 250 k g/mol (914 kPa)**

Demnach nimmt  $M_w$  einen starken Einfluss auf die mechanischen sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode und zeigt bei wobei 450 k g/mol ein Optimum. In diesem Fall liegt vermutlich eine homogene Verteilung der COOH-Gruppen bzw. ein passendes Verhältnis zwischen diesen und den Si-OH-Oberflächengruppen vor, sodass ideale Bedingungen für die Kondensationsreaktion gegeben sind.

- **Temperatur:** Um die Auswirkungen der Temperatur auf die Bindernetzwerkgenerierung zu untersuchen, wurden die Elektroden bei 100 °C, 120 °C und bei 200 °C ausgeheizt.

Zyklusfestigkeit | C-Ratenfestigkeit | ICL (s. Abbildung 40):

**200 °C (100 Zyklen) > 120 °C (70 Zyklen) | 120 °C (3C) > 200 °C (3C) | 120 °C (20 %) > 200 °C (19 %)**

**Irreversible Verformung nach 100 Zyklen | Haftkraft (s. Abbildung 44)/(s. Abbildung 45):**

**120 °C (+55 %) > 200 °C (+33 %) | 200 °C (1409 kPa) > 120 °C (1305 kPa)**

Neben  $M_w$  nimmt die Ausheiztemperatur einen starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Elektroden und damit auf die elektrochemischen Ergebnisse. Das Gleichgewicht der endothermen Kondensation zwischen Binder und Aktivmaterial wird gemäß LE CHATELIER verschoben und damit die Stabilität des dreidimensionalen Bindersystems sowie der gesamten Elektrodenarchitektur verbessert.

- **pH-Wert der Paste:** Der Ansatz, den pH-Wert der Elektrodenpaste an den IEP vom Silicium anzupassen und damit die Reaktionsbedingungen der Kondensation zu begünstigen, konnte bestätigt werden. Mögliche Agglomerationen in Folge des geringen ZETA-Potentials wurden nicht beobachtet.

Zyklusfestigkeit | C-Ratenfestigkeit | ICL (s. Abbildung 40):

**pH 3 (70 Zyklen) > pH 7 (39 Zyklen) | pH 3 (3C) > pH 7 (3C) | pH 3 (20 %) > pH 7 (18 %)**

**Irreversible Verformung nach 50/100 Zyklen | Haftkraft (s. Abbildung 44)/(s. Abbildung 45):**

**pH 7 (+50/+64 %) > pH 3 (+24/+53 %) | pH 3 (1305 kPa) > pH 7 (994 kPa)**

Wird die Elektrodenpaste gezielt neutralisiert, zeigt sich ausgenommen vom ICL sowohl bei den mechanischen Elektrodeneigenschaften als auch in den elektrochemischen Ergebnissen eine starke Verschlechterung. Das



Bindernetzwerk wurde vermutlich nicht ausreichend gebildet. Der geringere ICL einer mittels Lithiumhydroxid neutralisierten Elektrode, kann auf anfänglichen Lithiumionenüberschuss zurückgeführt werden.

❖ **Einfluss vom Siliciumgehalt:** Mit dem Ziel, die Abhängigkeit der mittleren Spannung bzw. der Energiedichte siliciumhaltiger Zellen vom Si-Gehalt zu untersuchen, wurden Elektroden mit 0 wt%, 5 wt%, 10 wt% und 15 wt% sowie 20 wt% hergestellt. Außerdem wurden Korrelationen zwischen irreversiblen Kapazitätsverlust, der Zyklenfestigkeit sowie des Zellwiderstands und dem Si-Gehalt aufgestellt. Mit zunehmendem Gehalt verschiebt sich die Strom-Spannungskurve zu höheren Werten (s. Abbildung 47 (a)) und die mittlere Halbzellspannung steigt (s. Abbildung 47 (b)). Dies wirkt sich zwar positiv auf die Sicherheit der Zellen aus, schlägt sich jedoch negativ auf die Energiedichte nieder (s. Abbildung 48). Um den maximalen Nutzen hinsichtlich der Energiedichte zu erzielen, werden in dieser Arbeit weitere Untersuchungen mit 20 wt% Silicium durchgeführt.

**Zyklusstabilität, ICL und CL (100. Zyklus)** (s. Abbildung 49):

**20 wt%** (106 Zyklen) < **15 wt%** (73 Zyklen) < **10 wt%** (175 Zyklen) < **5 wt%** (292 Zyklen) < **0 wt%** (250 Zyklen)

**20 wt%** (1,5 %) > **15 wt%** (1,3 %) > **10 wt%** (1,2 %) > **5 wt%** (0,4 %) > **0 wt%** (0,1 %)

Diesem Trend folgt auch der Zellinnenwiderstand. Wie der abnehmende Anteil des CC-Schritts an der Gesamtkapazität mit zunehmendem Si-Gehalt in Abbildung 49 (a) zeigt und aus dem Spannungsdrop während der OCV-Phase zwischen den einzelnen Zyklen hervorgeht (s. Abbildung 50).

❖ **Einfluss der Spannungsgrenzen:** Mit dem Ansatz, einen Kompromiss zwischen Lithiierungskapazität und dem Grad der Volumenausdehnung zu finden, wurden dilatometrische Messungen mit den Spannungsbereichen aus einem CV korreliert (bei C/10 s. Tabelle 8 und Abbildung 51) und daraufhin der Einfluss von 5 mV auf 25 mV, 45 mV und 70 mV bzw. von 1,5 V gegenüber 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> untersucht. Wie vermutet, führt die Schlussspannung von 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> gegenüber 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zu einer höheren Delithiierungskapazität und zeigt trotz des größeren volumetrischen Hubs eine bessere Zyklenstabilität. Die Steigerung der Zyklenbeständigkeit durch die Ausnutzung der gezeigten Aktivierung des Siliciummaterials (s. Abschnitt 6.1.) in Form eines Aktivierungszyklus kann nicht gezeigt werden. So ergibt sich für die untere Spannungsgrenze eine deutliche Abhängigkeit von der C-Rate und folgender Trend für die **Kapazität**:

**5 mV** (1275 mAh/g) > **25 mV** (1235 mAh/g) > **45 mV** (1180 mAh/g) > **70 mV** (1122 mAh/g)

**5 mV** (1085 mAh/g) ≈ **25 mV** (1104 mAh/g) > **45 mV** (987 mAh/g) ≈ **70 mV** (989 mAh/g)

Bei höheren C-Raten kommt anders als bei Geringen zur Polarisierung, welche bereits zu Beginn der C/3-Zyklisierung zu einem Spannungsdrop von 20 mV führt (s. Abbildung 50 nach der Lithiierung). Demnach wurde vermutlich in Folge von Überspannungen das Abbruchkriterium von 5 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> frühzeitig erreicht und die Verweilzeit bei entsprechender Spannung war zu kurz. Die Zyklenbeständigkeit konnte zwar verbessert, nicht aber in dem erwarteten Maß gesteigert werden. Speziell im Fall von 70 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> sollte die Rekristallisation (bei 50 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>) vermieden und damit die mechanische Anspannung auf die Siliciumpartikel deutlich reduziert werden. Der beste Kompromiss zwischen Kapazität und Lebensdauer findet sich in einem Spannungsfenster von 25 mV bis 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Letztlich ist es ratsam vor der Implementierung neuer Zellchemien deren Einfluss auf das Spannungsprofil in Abhängigkeit von der C-Rate zu untersuchen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen und der Empfehlung von BEATTIE *et al.* [163]

❖ **Einfluss der C-Rate:** Da Abbildung 55 eine starke Abhängigkeit der mittleren Spannung von der C-Rate zeigt, wurde mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis über die Lithiierungskinetik siliciumhaltiger Elektroden zu gewinnen, der Einfluss der C-Rate (1C vs. C/3) und der Elektrodenbeladung untersucht. Es ergab sich folgender Trend für die **Zyklusstabilität**:



$$C/3 \text{ (75 Zyklen)} > 1C \text{ (25 Zyklen)}$$

Bereits nach der Formierung wurden lediglich 50 % der Kapazität über den CC-Schritt der 1C-Zyklisierung eingetragen, was auf die Materialeigenschaften zurückzuführen ist. Die ionische Leitfähigkeit nimmt zwar wie beim Graphit mit fortschreitender Lithiierung zu. Trotz alledem ist der Lithium-Ionen-Diffusionskoeffizient um drei Größenordnungen und die elektronischen Leitfähigkeit um vier Größenordnungen geringer, was die Nachfrage nach schnellladefähigen BEV-Zellen zu einer Herausforderung macht.

❖ **Einfluss der Elektrodenbeladung:** Der aus der Literatur bekannte Einfluss der Elektrodenbeladung konnte anhand der Untersuchung unverdichteter siliciumhaltiger Elektroden verschiedener Beladungen (28 $\mu$ m, 41 $\mu$ m, 57 $\mu$ m) bestätigt und damit auf das verwendete Kompositsystem übertragen werden. Damit ergibt sich folgender Trend für die **Zyklusstabilität**:

$$28\mu\text{m} \text{ (164 Zyklen)} > 41\mu\text{m} \text{ (77 Zyklen)} > 57\mu\text{m} \text{ (65 Zyklen)}$$

Hier kommen neben den Materialeigenschaften weitere stofftransportlimitierende Elektrodeneigenschaften, wie die Porosität, die Tortuosität und die Benetzung der Elektrode zum Tragen. Mit zunehmender Flächenkapazität bzw. Schichtdicke der Elektrode nimmt die Abweichung zwischen theoretischer und praktischer Kapazität zu. Die Lebensdauer zeigt eine logarithmische Abhängigkeit von der Beladung, welche sich einer Sättigung annähert und damit an Einfluss verliert (Abbildung 57).

❖ **Einfluss von Leitadditiven und Elektrodenverdichtung:** Durch Leitadditive und Verdichtung der Elektroden sollen die Elektroden hinsichtlich der Ratenbeständigkeit optimiert sowie ein Kompromiss zwischen verbesserter elektrischer Anbindung und Zerstörung der ionischen Leitpfade gefunden werden. Aufgrund seiner vielversprechenden Morphologie wurde GM15 im Vergleich zum SP65 (Basis) untersucht und eine auf 1,21 g/cm<sup>3</sup> im Vergleich zu einer unverdichteten Elektrode vermessen. Die Wahl der Leitadditive und die Verdichtung wirkten sich wie folgt auf die **Zyklusstabilität** (s. Abbildung 60/Abbildung 61) und die **Haftkraft** aus (s. Abbildung 62):

$$1,21 \text{ g/cm}^3 \text{ (110 Zyklen)} > 0,85 \text{ g/cm}^3 \text{ (72 Zyklen)} / \text{SP65 (113 Zyklen)} > \text{GM15 (85 Zyklen)}$$

$$1,21 \text{ g/cm}^3 \text{ (1539 kPa)} > 0,85 \text{ g/cm}^3 \text{ (1305 kPa)}$$

Zunächst zeigte das GM15 zwar Potential die Ratenstabilität zu steigern, verlor ab dem 80. Zyklus jedoch schlagartig an Kapazität, was auf eine Degradation der Elektrodenarchitektur in Folge der Volumenausdehnung hindeutet.

## 4.3. Untersuchungen auf Grenzflächen-Ebene

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen auf Grenzflächen-Ebene adressieren den dritten Aspekt der in Kapitel 1.2 vorgestellten Motivation und haben zum Ziel, den anfänglichen irreversiblen Kapazitätsverlust der Anode zu reduzieren. Dies schließt die Optimierung bzw. Stabilisierung der SEI und damit die Untersuchung von SEI-formenden Additiven, einer Präformierung sowie einer Oberflächenbeschichtung ein.

Mit dem übergeordneten Ziel, in Vollzellen eine ausreichende Zyklenstabilität zu erzielen, sollte der ICL sowohl der Anode als auch der Kathode möglichst gering sein und jeweils in einem vergleichbaren Bereich liegen und die erste CE mindestens 90 % (CE von kommerziell eingesetztem Graphit: 93 %) betragen. <sup>[22,25,26]</sup> Speziell für den Fall siliciumhaltiger Anoden stellt das Erreichen einer solchen Effizienz nicht nur während der Formierung, sondern auch während der Zyklierung aufgrund der enormen Volumenausdehnung und der ständig aufbrechenden SEI eine Herausforderung dar. Um den Lithium-Ionen-Verbrauch während der Formierung zu kompensieren, stellen – neben der weniger attraktiven Option, die kostenintensivere Kathode zu überdimensionieren – sowohl die Präformierung als auch Beschichtungen der siliciumhaltigen Anode Alternativen dar, die gravimetrische Energiedichte zu steigern. In Abbildung 63 sind die Ansätze in Kombination mit den genutzten analytischen Methoden schematisch dargestellt.

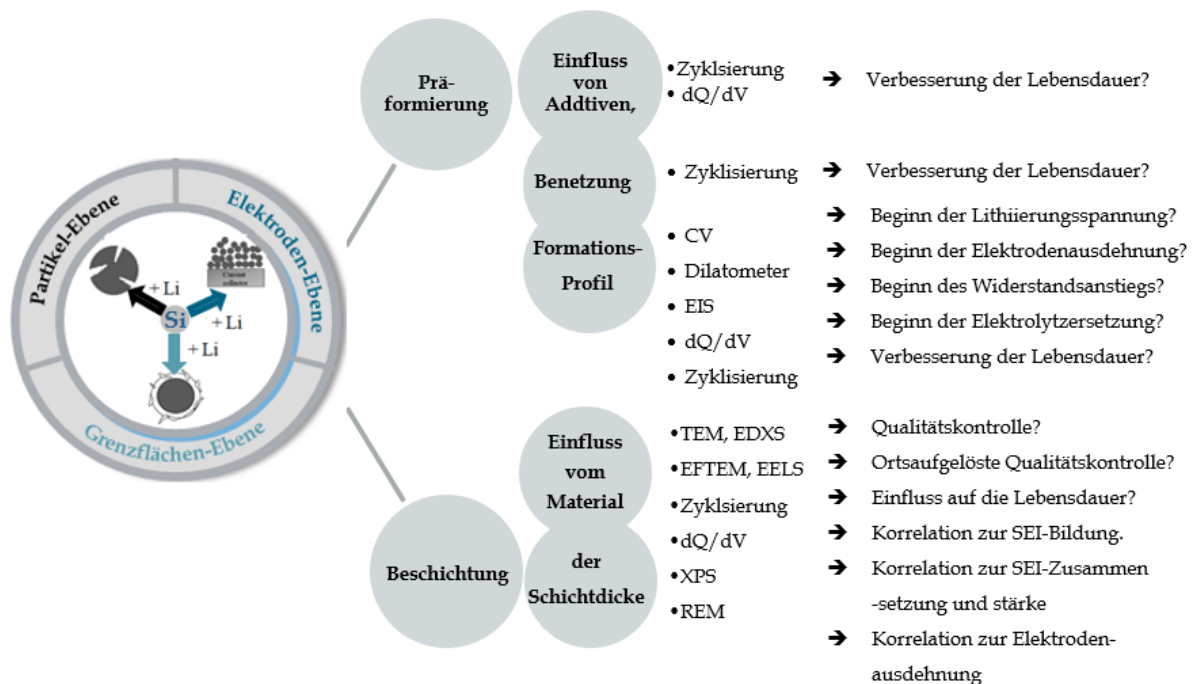


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Untersuchungen verschiedener Einflussfaktoren und analytische Methoden auf Grenzflächen-Ebene.

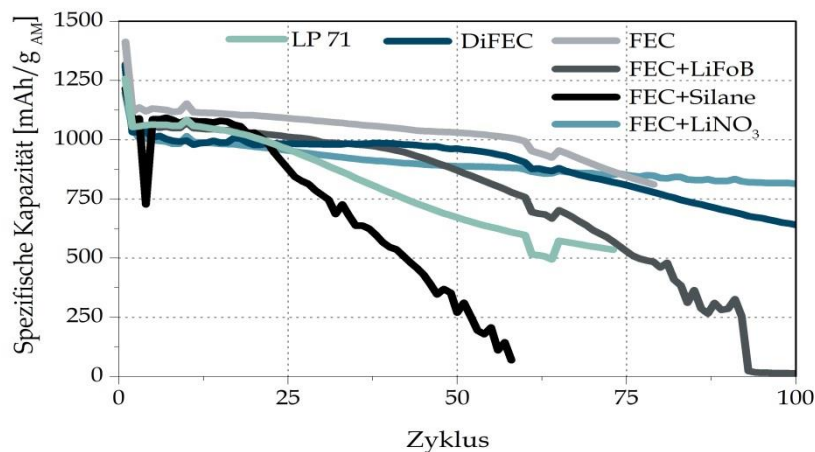
### 4.3.1. SEI-formende Additive – Eine *in situ* SEI-Untersuchung

Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, kann die Formierung und damit die Beschaffenheit der SEI stark durch die Wahl von SEI-bildenden Additiven beeinflusst werden. Gemäß dem heutigen Forschungsstand gilt FEC als besonders vielversprechend, um die Lebensdauer siliciumhaltiger Anoden zu verbessern. [91,94,138,140,153,164-166]

**Wahl der untersuchten Additive:** Im Folgenden werden die Basis LP 71, sowie Difluoroethylencarbonat (DiFEC) als Alternative zu FEC und Kombinationen verschiedener Additivgruppen mit 10 wt% FEC hinsichtlich synergetischer Effekte untersucht. Dabei wird das zum Reduktion-Typ zählende FEC mit jeweils einem weiteren Typ der von ZHANG vorgestellten Kategorisierung kombiniert (s. Tabelle 3). DiFEC wurde aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse von GASTEIGER *et al.* eingesetzt. Um den Einfluss des Binders auf die folgenden Untersuchungen und die Beschaffenheit der SEI ausschließen zu können, wird dieser während der Experimente nicht variiert. [140,165]

Die Abbildung 64 (a) zeigt das Zyklenverhalten in Abhängigkeit von den Additiven und die Ergebnisse im Vergleich. Auffällig ist, dass weder der ICL noch die CE im Laufe der Zyklisierung mit der Zyklenstabilität in Korrelation stehen, was dem Übermaß vorhandener Lithium-Ionen in Halbzellen-Messungen zugeschrieben werden kann. Gegenüber der Basis konnte durch die Zugabe von 10 wt% FEC die Zyklenanzahl von 34 auf 71 gesteigert werden, was vermutlich auf den hohen Anteil anorganischer SEI-Komponenten zurückzuführen ist. So führen bspw. LiF und Li<sub>2</sub>O in Folge ihrer elektronisch isolierenden Eigenschaften (s. Tabelle 20) zu einer kinetisch stabilen SEI. [91,94,140] Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, könnte die gesteigerte Lebensdauer mit der guten Lithium-Ionen-Leitfähigkeit des LiF-haltigen SEI-Films korrelieren, welche aus LiF-Nanokristallen induzierten Oberflächendefekten resultiert und sich mit den Ergebnissen von JAUMANN *et al.* deckt. Die Forschungsgruppe von JAUMANN hat bei der Verwendung von FEC eine sehr dünne, 4 nm starke SEI nachweisen, was in Anbetracht des Zellinnenwiderstands ebenfalls eine mögliche Begründung für die verbesserte Zyklenstabilität ist. [140]

(a)



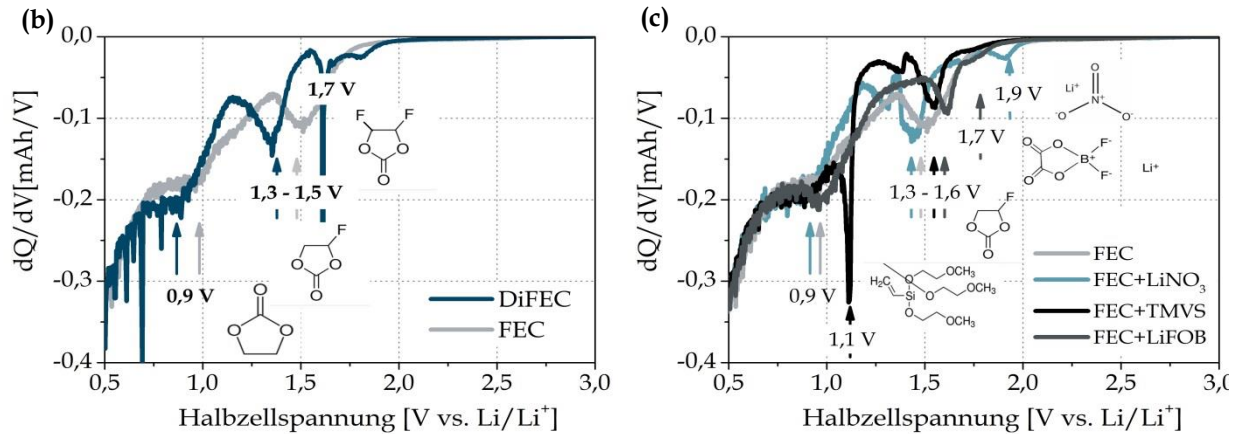


Abbildung 64: Zyklenverhalten einer siliciumhaltigen Elektrode bei Verwendung verschiedener SEI-Additive, um deren Einfluss auf die SEI-Beschaffenheit und damit auf die Zyklenstabilität hin zu untersuchen (a). dQ/dV-Plot der untersuchten SEI-formenden Additive, um die Reduktionsspannung unter den bei der Formierung geltenden Bedingungen und der genutzten Elektrodenzusammensetzung zu ermitteln (b und c) - (Prüfplan s.: 6.4).

Bei der Verwendung von DiFEC wird die Zyklenanzahl von 71 weiter auf 77 gesteigert. Durch den höheren Fluoridanteil wird in Folge des negativen induktiven Effekts das Reduktionspotential zu höheren Spannungen verschoben und DiFEC demnach vor FEC und weiteren Elektrolytkomponenten reduziert. Dieses Verhalten wurde von GASTEIGER *et al.* anhand siliciumhaltiger Elektroden mittels dQ/dV gezeigt und kann in dieser Arbeit bei entsprechender Elektrodenzusammensetzung, angelegter C-Rate und im genutzten Spannungsfenster bestätigt werden. (s. Abbildung 64 (b)).<sup>[165]</sup> Zudem könnte durch einen höheren Fluoridanteil im Elektrolyten auch der Anteil der elektronisch isolierenden LiF-Komponente und damit kinetische Stabilität der die SEI erhöht worden sein. Um diese Theorie zu bestätigen, könnten über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehende XPS-Messungen der Oberfläche und des Tiefenprofils durchgeführt werden.

Durch die Zugabe von Lithiumnitrat konnte die Zyklenzahl auf 175 gesteigert werden, was auf die höhere Reduktionsspannung von LiNO<sub>3</sub> zurückzuführen ist. Eine Konkurrenzreaktion zwischen FEC (reduzierender Reduktionstyp) und LiNO<sub>3</sub> (Reduktionstyp) ist dem Verlauf des dQ/dV-Plots nach vernachlässigbar und erscheint aufgrund der verbesserten Zyklenstabilität unwahrscheinlich.<sup>[69]</sup> So wird anhand des in Abbildung 64 dargestellten Zyklenverlauf und dem dQ/dV-Plot (dunkel- (DiFEC) und hellblau (FEC+LiNO<sub>3</sub>)) die Theorie von ZHANG dahingehend bestätigt, dass beim Einsatz von Additiven höheren Reduktionspotentials eine geordnete SEI mit verbesserten Eigenschaften gebildet wird.

Die Kombination aus FEC und LiODFB führt entgegen der Erwartung zu einer Verschlechterung der Zyklenstabilität, genau wie die Verwendung von FEC und TMVS. Damit konnte der Ansatz von SONG *et al.*, durch die Zugabe von 10 wt% TMVS das zuvor gebildete Siloxan-Netzwerk nach dem Partikelbruch zu reparieren, in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Bei der Kombination aus FEC und TMVS zeigen sich zwar die entsprechenden Reduktionspotentiale bei jeweils 1,4 V und 1,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, jedoch bleibt das von EC, welches literaturgemäß zu einer stabilen SEI auf graphithaltigen Elektroden führt, aus. Die verhältnismäßig schlechte Zyklenstabilität ist möglicherweise die Folge einer verstärkten Konkurrenzreaktion der beiden zum Reduktion-Typ zählenden Additive.

Tabelle 10: Gegenüberstellung der untersuchten SEI-Additive hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften.

Additiv und Anteil [wt%]	Gruppe laut ZHANG	$Q_{IR}$ [%]	Zyklen bis 80 % SoH	Bewertung
LP 71	X	18,1	34	5
FEC (10)	Reduzierender Reduktion-Typ	18,1	71	3
DiFEC (10)	Reduzierender Reduktion-Typ	22,8	77	2
FEC (10), LiNO <sub>3</sub> (0,5)	Reduktion-Typ	20,0	175	1
FEC (10), TMVS (10)	Polymerisierender Reduktion-Typ	22,8	26	6
FEC (10), LiODFB (2)	Reaktionstyp	21,6	53	4

In den folgenden Untersuchungen wird der Elektrolyt bestehend aus LP 71 und der Kombination aus FEC und LiNO<sub>3</sub> als Standard verwendet.

### 4.3.2. Benetzung ausgewählter Additive

Allgemein stellen die Formierung sowie der Verlauf der Strom-Spannungskurve eine Funktion von Ladungsdurchtritt, Stofftransport und weiteren gekoppelten chemischen Reaktionen dar. So spielt bei der SEI-Bildung neben der Thermodynamik auch die Kinetik aufgrund der in Abhängigkeit von Elektrolytkomponenten, der C-Rate sowie katalytischen Oberflächeneffekten und der Temperatur eintretenden Konkurrenzreaktionen, eine wichtige Rolle.

❖ **Wahl der untersuchten Additive:** Mit dem Ziel, die Konkurrenzreaktionen während der Formierung, welche zu einer ungeordneten und inhomogenen SEI führen, zu reduzieren, wurden die Elektroden über Nacht in ausgewählte Additive eingelegt. FEC wurde aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse aus Abschnitt 2.5.2, 4.3.1 genutzt und TMVS wurde mit der Absicht ausgewählt, den Ansatz von SONG *et al.* nachzustellen. [150] Durch die Zugabe einer vergleichbaren Menge FEC in den Elektrolyten sollte validiert werden, inwiefern der Einfluss auf die Zyklenstabilität durch die absolute FEC-Menge in der Zelle oder auf die Benetzung zurückzuführen ist (im Folgenden als Gegenversuch bezeichnet). In Abbildung 65 (a) ist das Zyklenverhalten der rohen, der mit TMVS sowie mit FEC benetzten Elektrode und der Gegenversuch dargestellt. Die Abbildung 65 (b) zeigt den irreversiblen Kapazitätsverlust während des ersten Formierungszyklus.

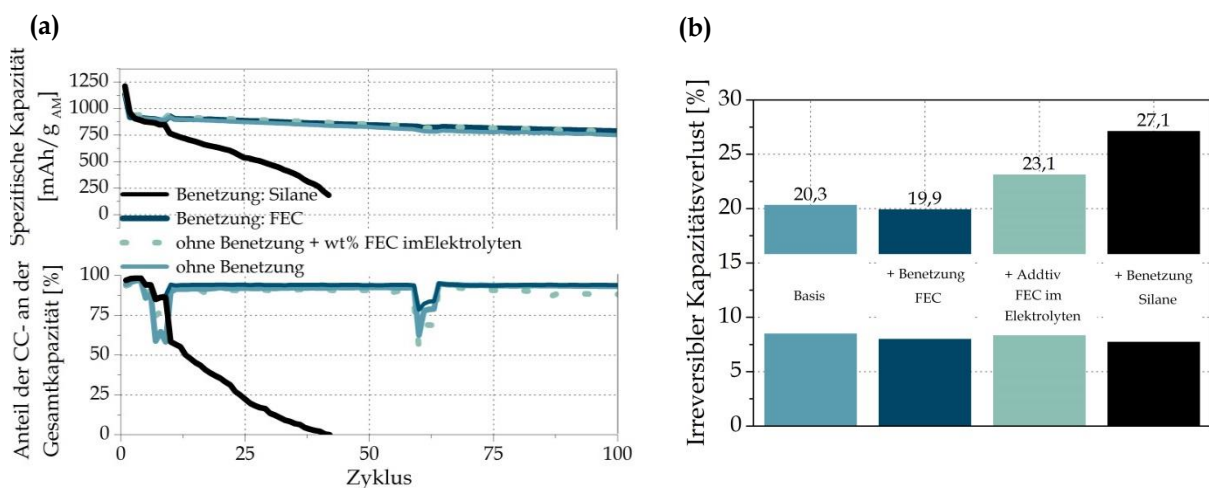


Abbildung 65: Zyklenverhalten der benetzten (TMVS und FEC) sowie unbenetzten Elektroden im Vergleich (a), entsprechender ICL des ersten Formierungszyklus (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Aus dem Vergleich der Zyklenverläufe ist, anders als beim ICL und CC-Anteil an der Gesamtkapazität, kein sonderlicher Einfluss der Benetzung zu beobachten. Der ICL konnte geringfügig reduziert werden. Dabei kann die absolute FEC-Menge aufgrund des höheren ICL beim Gegenversuch als Ursache ausgeschlossen werden. Das FEC ist im Fall der benetzten Elektrode in der Elektrodenstruktur über die Fläche und entlang des Querschnitts verteilt. Wie in Abschnitt 4.3.1 gezeigt, wird FEC bei höheren Spannungen reduziert. <sup>[168]</sup> In Folge einer bereits homogenen Benetzung kann die Reduktion anderer Elektrolytkomponenten vermutlich effektiver verhindert bzw. verzögert werden. Die aufgestellte Hypothese könnte in weiteren Untersuchungen durch einen Vergleich der SEI-Schichtdicke einer FEC-benetzten und einer rohen Elektrode nach dem ersten Zyklus validiert werden. Die Benetzung der Elektrode scheint sich positiv auf den Ratenstabilität und damit auf den Zellinnenwiderstand auszuwirken (s. CC-Anteil in Abbildung 65 (a)). Die SEI ist vermutlich aufgrund der reduzierten Konkurrenzreaktionen homogen und dünn. Das Optimierungspotential könnte in weiteren Untersuchungen durch die Verwendung stärker beladener Elektroden klarer herausgestellt werden. Der Gegenversuch zeigt mit 23,1 % einen größeren ICL und eine vergleichbare Ratenstabilität bzw. ähnlichen CC-Anteil an der Gesamtkapazität (s. Abbildung 65 (a)) wie die Basis. Der zuvor vorgestellte Ansatz von SONG *et al.*, eine selbst organisierte artificial SEI zu generieren, kann in dieser Ausführungsform ebenso wenig bestätigt werden, wie der Effekt von TVMS als Additiv (s. Abschnitt 4.3.1).

Grundsätzlich konnte durch die Elektrodenbenetzung mit ausgewählten Additiven vermutlich die kinetische Limitierung der Diffusion reduziert und die SEI-Bildung positiv beeinflusst werden. Da zunächst ein stromloser Zustand betrachtet wird, in welchem sowohl die Migration als auch die natürliche Konvektion vernachlässigbar sind, geht der positive Einfluss auf die Diffusion von FEC in die Elektrodenstruktur zurück. Auch während der Formierung – unter Stromfluss – kann der Einfluss der Migration im Vergleich weiterhin vernachlässigt werden, da die Dissoziation des Leitsalzes (hier LiPF<sub>6</sub> unveränderter Konzentration) sowie dessen ionische Beweglichkeit und damit die ionische Leitfähigkeit in Lösung eine inverse Abhängigkeit zum Radius des solvatisierten Gegenions zeigen. <sup>[32]</sup> Es ergeben sich weitere Fragen, welche in weiteren Untersuchungen geklärt werden müssten, um den Ansatz zu validieren.

❖ Inwiefern verlaufen die einzelnen Schritte, wie die Desolvatation und die Diffusion der Lithium-Ionen in das Innere der Elektrode in einer FEC-getränkten Elektrode schneller? Welches ist das bevorzugte Lösungsmittel für bessere Solvatation? Was begünstigt die Desolvatation?

Tabelle 11: Gegenüberstellung der untersuchten SEI-Additive hinsichtlich ausgewählter Eigenschaften. <sup>[169]</sup>

Elektrolytkomponente	Funktion	Dielektrizitätskonstante	Viskosität [cP]
FEC	Lösungsmittel	78,4 (23 °C)	1,9 (23 °C)
DiFEC	Lösungsmittel	37,1 (40 °C)	4,1 (40 °C)
EC	Lösungsmittel	90,0 (40 °C)	2,5 (40 °C)

Ein direkter Vergleich der Dielektrizitätskonstanten bzw. der Viskosität ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit und der Bedingungen, unter welchen diese Werte ermittelt wurden, nicht möglich. Prinzipiell gilt, dass in Folge des induktiven Effekts (-I-Effekt) der fluoridhaltigen Komponenten sowohl die Viskosität als auch die Dielektrizitätskonstante höher ist. <sup>[169]</sup>

❖ Was erfolgt schneller? – Die Wegdiffusion von FEC aus der Elektrode in Folge des Gradienten zwischen Elektrolyt und Elektrode nach dem Zellbau oder die SEI-Bildung bei Anschluss der Zelle?

❖ Ändert sich durch die SEI-Bildung, welche zunächst an der dem Elektrolyten zugewandten Oberfläche stattfindet, die Zusammensetzung des Elektrolyten? Ist die Ionenmobilität kleiner eins, kommt es laut STOKES-

EINSTEIN zur Polarisierung nahe der Elektrode bzw. lokal hoher Viskosität und damit zum Stagnieren und damit unvollständiger der SEI-Bildung.

### 4.3.3. Präformierung – Eine *ex situ* SEI-Untersuchung

Eine fundamentale Herausforderung liegt in der Reduktion des irreversiblen Kapazitätsverlusts. Dieser ist im Fall siliciumhaltiger Elektroden mit ca. 20 % groß (s. Abschnitt 4.1.1) und damit eine Optimierung vom ICL in Hinblick auf die Vollzellperformance fundamental. Ziel ist es, den anodischen ICL an den der verwendeten Kathode anzunähern und damit die Lebensdauer und die Energiedichte der Vollzellen zu optimieren. Wie in Abschnitt 2.5.1 dargestellt, ist die Formierung sehr komplex und erfolgt unter anderem in Abhängigkeit von der Spannung als Funktion der Elektrolytkomponenten. Mit dem Ziel, das Formationsprotokoll zu optimieren, wird im folgenden Abschnitt die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung bei gleichbleibender Elektrolytzusammensetzung, konstanter C-Rate und Temperatur untersucht.

❖ **Wahl der Spannungen im Präformierungsprotokoll:** Für graphithaltige Elektroden ist es wünschenswert, dass die Formierung vor der ersten Lithiierung des Materials abgeschlossen und damit ein vollständiger Schutz vor Exfoliation der Struktur gewährleistet ist. Da es sich bei den untersuchten Elektroden um Kompositelektroden mit einem Massenanteil von 60 wt% Graphit handelt, soll die tiefste Spannung des Präformierungsprotokolls eine Lithiierung des Materials ausschließen. Um diese Spannung zu bestimmen, wurden dilatometrische Messungen in Verbindung mit einem CV sowie Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt bzw. mit einem  $dQ/dV$ -Plot korreliert.

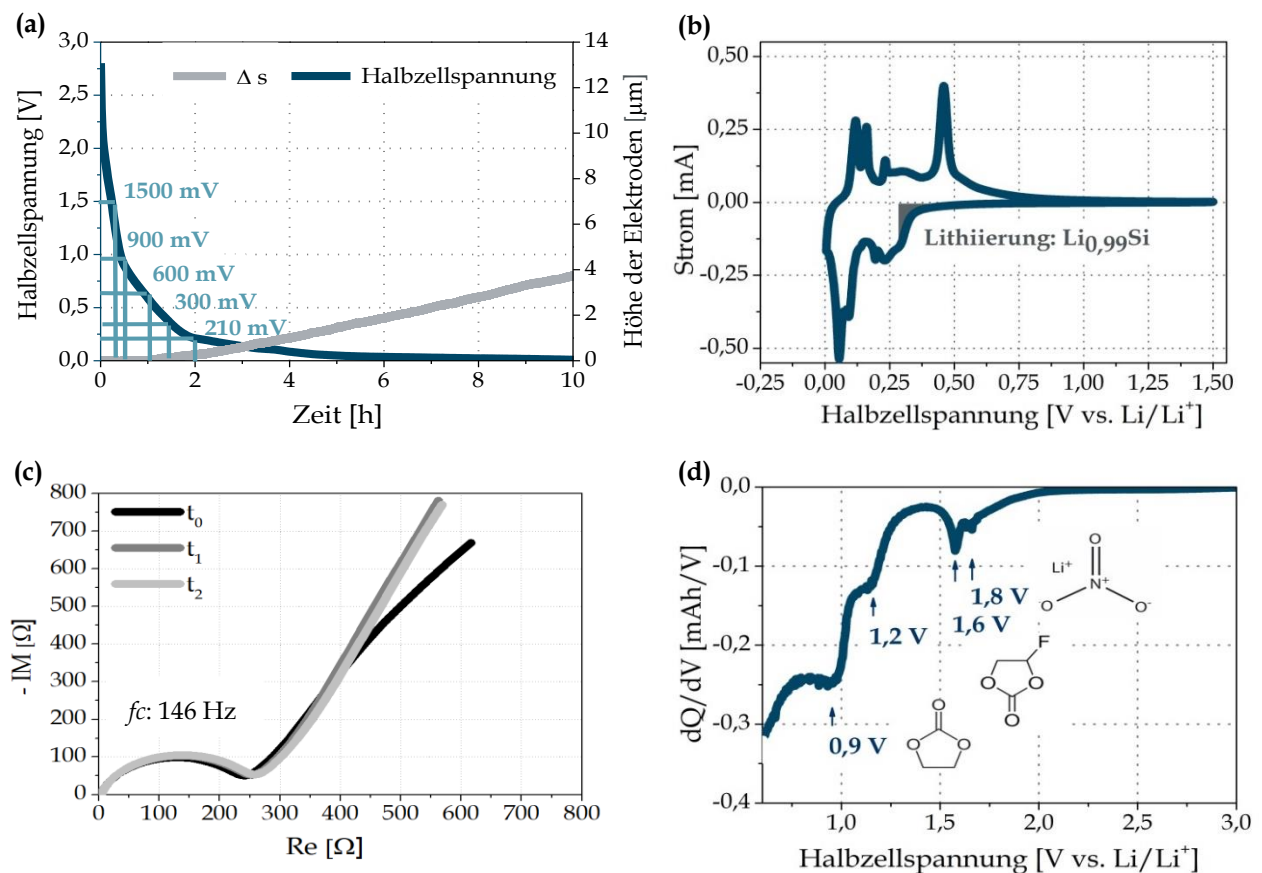


Abbildung 66: Dilatomogramm (a), Cyclovoltammogramm (b), NYQUIST-Plot (c) und  $dQ/dV$ -Plot zur Abschätzung der ersten Lithiierungsspannung der siliciumhaltigen Elektroden bei einer C-Rate von C/10 und in einem Spannungsfenster von 5 mV-1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (d) - (Prüfplan s.: 6.4).



Aus dem Dilatogramm in Abbildung 66 (a) geht eine leichte Zunahme der Elektrodenhöhe ab einer Spannung von 600 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> und ein deutlicher Anstieg ab 300 bzw. 210 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> hervor. Dies deckt sich mit dem Verlauf des CVs in Abbildung 66 (b) und mit der Lithiierungsspannung von 288 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> (bei 450 °C) aus bekannter Literatur. [39,140] Unter Berücksichtigung der Ergebnisse in Abschnitt 4.2.3 und der Theorie der SEI-Formation wird 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> als untere Spannung der Präformierung gewählt. Der NYQUIST-Plots in Abbildung 66 (c) weist anhand des über die Zeit nahezu unveränderten Halbbogens einer SEI charakteristischen Frequenz ( $f_c$ ) von 146 Hz [114,157,158,159,168] auf eine bei dieser Spannung abgeschlossene Formierung hin. Da ein weiterer Halbkreis einer charakteristischen Frequenz von 25-100 Hz ausbleibt, findet bei 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> scheinbar noch kein „Charge Transfer“ und damit keine Lithiierung der Elektrode statt. Mit der Absicht die Spannungsabhängigkeit der Formierung zu nutzen, wurden mittels dQ/dV-Plot (s. Abbildung 66 (d)) die jeweiligen reduktiven Spannungen der einzelnen Elektrolytkomponenten ermittelt. Der Verlauf des dQ/dV-Plots entspricht sofern den Erwartungen, dass er sich mit den in der Literatur bekannten Zersetzungsspannungen der eingesetzten Additive deckt. [140,159] Um den Einfluss der Zersetzungsspannungen auf die SEI-Bildung zu untersuchen, werden die Halbzellspannungen von 1,5 V und 600 sowie 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> jeweils für 14 h konstant gehalten. In Abbildung 67 ist die Abhängigkeit der irreversiblen Kapazität des ersten Zyklus nach der Präformierung entsprechender Spannung gezeigt und in Abbildung 68 die Auswirkungen auf die Zyklenstabilität dargestellt.

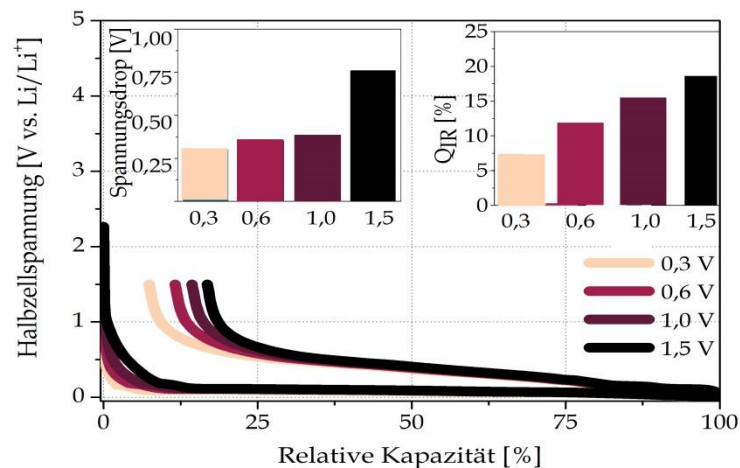


Abbildung 67: Darstellung des irreversiblen Kapazitätsverlusts während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Präformierungsspannung.

Durch Abbildung 67 wird nicht nur die Spannungsabhängigkeit der SEI-Bildung bestätigt, sondern auch der Ansatz bestätigt, durch eine CV-Phase geeigneter Spannung den ICL und scheinbar den  $R_{SEI}$  deutlich zu reduzieren. Nicht nur die sukzessive Optimierung des ICL mit schrittweiser Reduktion der Polarisationsspannung, sondern auch der Trend des Spannungsdrops nach der Präformierung und anschließender Formierung deuten auf eine instabile SEI im Fall einer CV-Phase bei 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und eine umso stabilere bei 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> hin. Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben und in Abbildung 66 (d) gezeigt, kommt die Spannungsabhängigkeit der Elektrolytzersetzung zum Tragen. Vermutlich ist bei einer CV-Phase von 1500 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> die SEI unvollständig gebildet und daher der ICL höher.



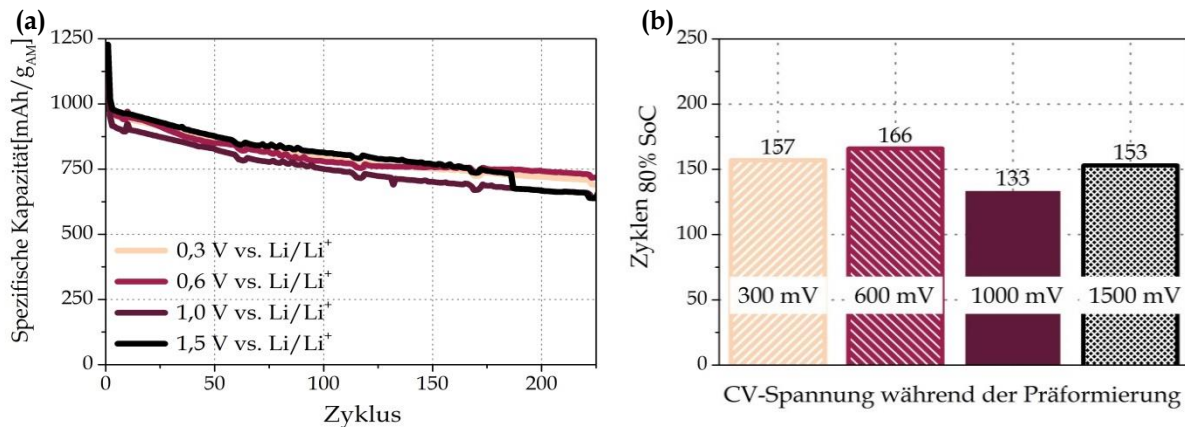


Abbildung 68: Zyklenstabilität sind in Abhängigkeit von der Polarisierungsspannung während der Präformierung (a) und die Gegenüberstellung Zyklenzahlen bis 80 % SoC erreicht (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Der starke Einfluss der Präformierungsspannung auf den ICL, die Reduzierung von 20 % auf 7 %, spiegelt sich jedoch kaum in der Zyklenstabilität wieder. Die Zyklenanzahl kann durch die Präformierung eines CV-Schritts bei 600 V vs. Li/Li<sup>+</sup> gegenüber der Basis (s. Abschnitt 4.2.4) geringfügig verbessert werden. Die Präformierung einer konstanten Spannung von 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> scheint hinsichtlich der Zyklenstabilität von Nachteil zu sein. Der Einfluss auf den ICL spiegelt die in Abschnitt 2.5.1 beschriebene und in Abbildung 66 (d) gezeigte die Spannungsabhängigkeit der Elektrolytzersetzung wieder und bestätigt den verfolgten Ansatz. Die ausbleibende Korrelation zwischen der Zyklenstabilität und der gewählten CV-Spannung kann zum einen auf die ständig aufbrechende SEI zurückgeführt werden. Durch die Limitierung der Spannung wird die Lithiierung und damit die Ausdehnung der Elektrode begrenzt. Während der anschließenden Zyklierung scheint die präformierte SEI zu brechen. Damit überwiegt der kontinuierlichen gegenüber dem anfänglichen Kapazitätsverlust. Diese Vermutung wird durch das Ergebnis von Cui *et al.* bekräftigt, welche besonders verheerende Auswirkungen der Volumenausdehnung bei Kompositelektroden während erster Lithiierungen gezeigt haben. [20] So ist zu vermuten, dass der erwartete positive Effekt des reduzierten ICL während der Zyklierung an Wirkung verliert. In weiteren Untersuchungen könnte das Präformierungsprotokoll bei unteren Spannungsbereichen getestet werden. Die potentiell positive Effekt des angepassten ICL zwischen Anode und Kathode wird im weiteren Verlauf (s. Abbildung 72) untersucht.

❖ **Wahl der Dauer bei entsprechenden Spannungen:** Um die maximal nötige Dauer der CV-Phase bei unveränderter Effektivität zu bestimmen, wurden während der 14 h bei der jeweiligen Spannung Impedanzspektren aufgenommen. Am Beispiel von 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> ist die Zunahme des Halbbogens der charakteristischen Frequenz von 282 Hz gezeigt. Die Entwicklung der SEI-Widerstände in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 69 (b) dargestellt.

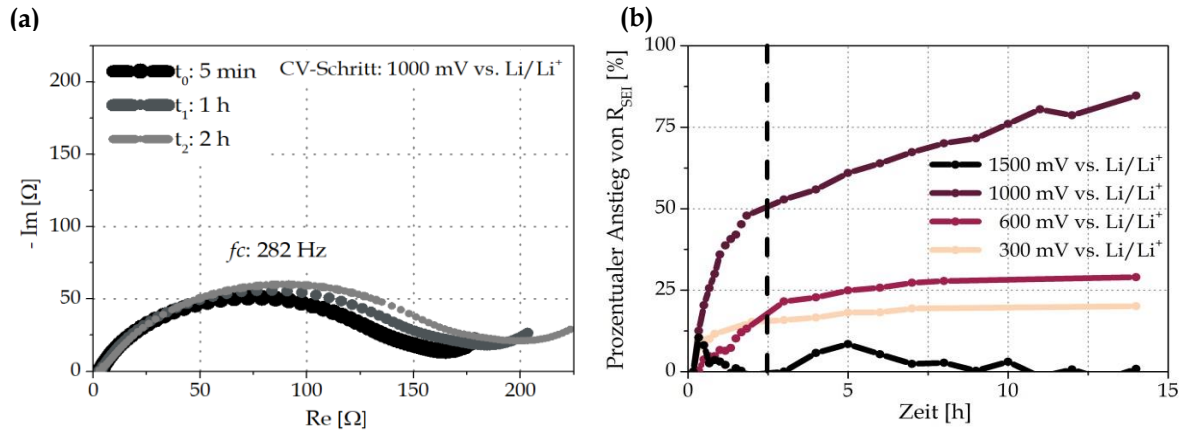


Abbildung 69: NYQUIST-Plot am Beispiel von einer CV: bei 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> in Abhängigkeit der Zeit (a); Prozentualer Anstieg des SEI-Widerstands in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, um die Dauer der Präformierung abschätzen zu können (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

In Abbildung 69 (b) zeigt sich eine logarithmische Abhängigkeit der R<sub>SEI</sub>-Zunahme von der Zeit der CV-Phase bei der jeweiligen Spannung. Ausgenommen von dem CV-Schritt bei 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> stellt sich nach ca. zwei Stunden eine Sättigung ein, was auf eine abgeschlossene SEI-Bildung hindeutet. Der fluktuierende Verlauf im Fall von 1500 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> lässt sich mit dem großen Spannungsdrop und dem ICL aus Abbildung 67 in Verbindung bringen und spricht für eine zwar begonnene aber unvollständige Formierung. So deckt sich – unter Vernachlässigung der 1500 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> – der Trend des absoluten bzw. prozentualen Widerstandswerts mit dem des irreversiblen Kapazitätsverlusts.

$$300 \ll 600 \ll 1000 \text{ (ICL und \% -Zunahme)} \quad | \quad 300 \gg 600 \gg 1000 \text{ (abs. Werte für } R_{\text{SEI}}\text{)}$$

Im weiteren Verlauf werden die Spannungen von 1500 mV, 600 mV und 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> mit einander kombiniert, um diese auf einen synergetischen Effekt hin zu untersuchen. Da sowohl die Zyklenstabilität (s. Abbildung 68) bei einer Spannung von 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> als auch der prozentuale R<sub>SEI</sub>-Anstieg (Abbildung 69 (b)) wenig vielversprechend erscheinen, wurde dieser Schritt im weiteren Verlauf vernachlässigt. Um die zweistündige Dauer der jeweiligen CV-Phase zu validieren und den Effekt aus der Kombination der CV-Spannungen zu untersuchen, wurde ein Rampenprofil aus 1,5 V, 600 mV und 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> für jeweils 2 h und jeweils 0,5 h durchgeführt.

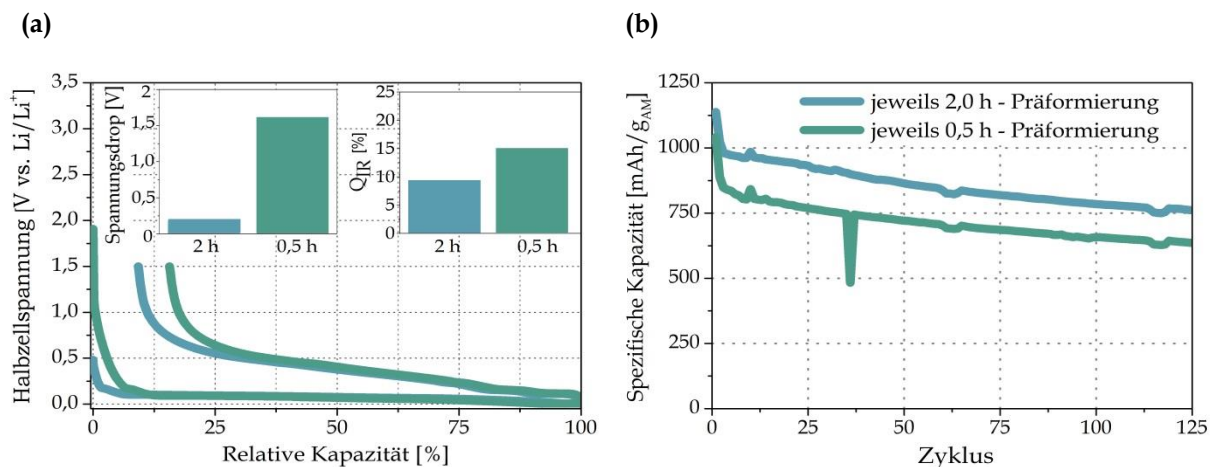


Abbildung 70: Irreversible Kapazität (a) und Zyklenstabilität in Abhängigkeit von der Dauer der CV-Phasen: 1,5 V – 600 mV – 300 mV (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

Die Abbildung 70 zeigt neben dem wesentlich stärkeren Spannungsdrop zwischen Präformierung und anschließender Formierung von 1,6 V vs. 0,2 V einen wesentlich höheren ICL von 15 % gegenüber 9 %. Demnach ist eine Dauer von 2 h nötig, um einen Nutzen aus der Präformierung zu gewinnen. Damit ist das vorherige Ergebnis, der während der CV-Phase aufgenommenen Impedanzspektren (s. Abbildung 69 (b)), bestätigt. Durch die Anwendung der Präformierung kann letztlich nicht nur der irreversible Kapazitätsverlust um 55 % reduziert, sondern auch die Zeit der SEI-Bildung von den ursprünglichen 90 Stunden auf sechs Stunden bzw. zuzüglich des ersten Formationszyklus auf 26 h reduziert werden, was aus industrieller Sicht von Vorteil ist.

❖ **Kombination aus Präformierung und Benetzung:** Im Folgenden werden die Ergebnisse der Kombination beider Optimierungsansätze exemplarisch dargestellt und deren Potential in Vollzellen untersucht. Dabei erfolgte die Benetzung mit FEC und die Präformierung bei einer CV-Phase von 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> über 14 h.

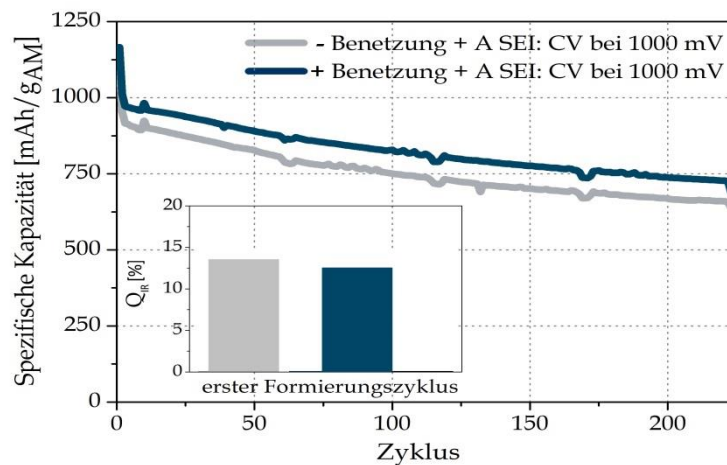
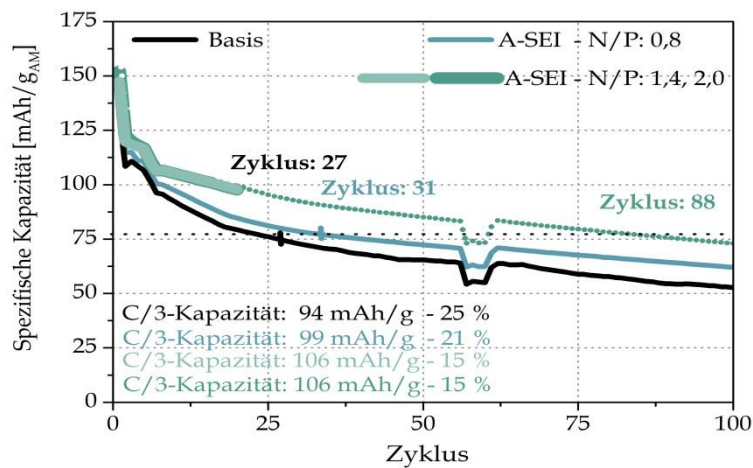


Abbildung 71: Zyklusstabilität und irreversibler Kapazitätsverlust in Halbzellen, welche die Kombination aus Benetzung der Elektrode und der Präformierung bei einer CV-Phase von 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> zeigen - (Prüfplan s.: 6.4).

Die Abbildung 71 zeigt sowohl eine Reduzierung des ICL als auch eine 28 %ige Verbesserung der Zyklusstabilität bei der Kombination aus FEC-Elektrodenbenetzung und Präformierung. Da die Reduktion von FEC ab 1,5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> beginnt (s. Abbildung 64 (b)), wird der positive Effekt einer guten Verteilung des SEI-Bildners innerhalb der Elektrode verstärkt (s. Abschnitt 4.3.2). Während der CV-Phase wird der FEC-Reduktion Zeit gegeben, was scheinbar zur Bildung einer homogenen SEI aus dem gleichmäßig über den Querschnitt der Elektrode verteilten Additivs führt. In nachfolgenden Untersuchungen könnte diese Hypothese durch den Vergleich von XPS-Tiefenprofilmessungen einer zuvor benetzten und einer unbenetzten Elektrode untersucht werden.

**Anwendung der Präformierung in Vollzellen:** Mit der Absicht die Methoden zu validieren, ist im Folgenden der Zyklusverlauf in Vollzellen einer präformierten und einer frischen Anode im Vergleich dargestellt. Die verwendete NMC<sub>622</sub>-Kathode verfügt über eine C/3-Kapazität von 2,25 mAh/cm<sup>2</sup> und zeigt einen irreversiblen Kapazitätsverlust von 12 % im ersten Zyklus (s. Kapitel Anhang 6.1.). Wie zuvor beschrieben und in Abbildung 70 dargestellt, kann durch die Präformierung der anodenseitige ICL auf 9 % reduziert werden. Im Folgenden ist neben dem Einfluss der Präformierung die Auswirkung des N/P-Balancings auf die Lebensdauer dargestellt.



Abbildungung 72: Zyklusstabilität bei verschiedenen N/P-Verhältnissen zwischen einer NMC<sub>622</sub>-Kathode und einer präformierten siliciumhaltigen Anode - (Prüfplan s.: 6.4).

Unabhängig vom N/P-Verhältnis kann die Zyklusstabilität durch die Anwendung der Präformierung geringfügig verbessert und damit der zuvor vorgestellte Ansatz bestätigt werden. Wie in Abbildung 72 dar- und in Tabelle 12 gegenübergestellt, weicht die C/3-Kapazität in Abhängigkeit des Balancing von der zuvor gemessenen C/3-Kapazität der Kathode von 125 mAh/g (s. Kapitel Anhang 6.1.) ab.

Tabelle 12: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Zyklusstabilität und ICL in Vollzellen mit dem eingesetzten N/P-Verhältnis und dem  $Q_{IR}$  in Anoden-Halbzellen.

Anodenbeladung	N/P	ICL in Vollzellen mit Präformierung [%]	80 % SoH Zyklierung
100   Basis	0,7	30	30
100   A-SEI 100	0,8	20	40
200   A-SEI 200	1,4	23	88
300   A-SEI 300	2,0	26	88

Die Zyklusstabilität und der ICL scheinen stark vom Balancing abhängig zu sein. Der ICL ist im Fall von N/P: 0,8 geringer und die Zyklusstabilität hingegen bei N/P: 1,4 bzw. 2,0 besser. Ist die Anode überdimensioniert, ist diese im Verhältnis dicker und damit die aktive Oberfläche größer, was zur Erhöhung des ICL führt. Während des Zellbetriebs wird die Anode weniger stark mechanisch beansprucht und der absolute Strom ist geringer. Dies sollte sich, anders als gezeigt, positiv auf die Zyklusstabilität auswirken. Ausschlaggebend scheint im Fall der Kathodenüberdimensionierung das Lithium-Ionen Reservoir zu sein, was den kontinuierlichen Kapazitätsverlusts in Folge des SEI-Bruchs kompensiert. Auffällig ist die deutlich schlechtere Zyklusstabilität in Voll- im Vergleich zu Halbzellen. Neben dem Lithium-Ionen-Überschuss in Halbzellen kommt die Kathodenalterung in Folge der höheren Spannungslage, des kontinuierlichen Kapazitätsverlusts (s. Gleichung (2-10)) und Überspannungen siliciumhaltiger Zellen zum Tragen. So wird die Kathodenspannung während des Zellbetriebs zu höheren Werten verschoben. Demnach werden verhältnismäßig mehr Lithium-Ionen delithiiert und der Kapazitätsverlust des vorherigen Zyklus zunächst kompensiert, der CE jedoch verringert. Es kommt zu materialspezifische Alterungseffekten der Kathode und elektrochemischer Instabilität der Elektrolytkomponenten. So ist dieser Prozess ist auf Kosten der Kathode und daher nicht auf Dauer möglich. <sup>[163]</sup> Letztlich spielt das Balancing zwischen An- und Kathode eine essentielle Rolle, was auch von BEATTIE *et al.* anhand von kristallinen mikroskaligen siliciumhaltigen Elektroden gezeigt wurde.

#### 4.3.4. Oberflächenbeschichtung – Partikel vs. Elektrode

Ein Ansatz die Zyklenstabilität siliciumhaltiger Anoden zu steigern, liegt in der Stabilisierung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. <sup>[25,97]</sup> Durch die Beschichtung von Partikel- bzw. Elektrodenoberflächen soll der Beitrag der  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der SEI-Bildung und damit der ICL reduziert werden. Mit dem Ziel, durch die Beschichtung eine artificial SEI – mit den in Abschnitt 2.5.2 beschriebenen Eigenschaften – zu generieren, wurden sowohl Siliciumpartikel als auch fertige Elektroden mittels atomic layer deposition (ALD)-Verfahren beschichtet. Für diese Untersuchungen wurde das in Abschnitt 4.1.1 untersuchte Material A gewählt, dessen  $\text{SiO}_2$ -Schicht gemäß Abbildung 73 zunächst reduziert und anschließend mit unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien verschiedener Stärke beschichtet wurde.

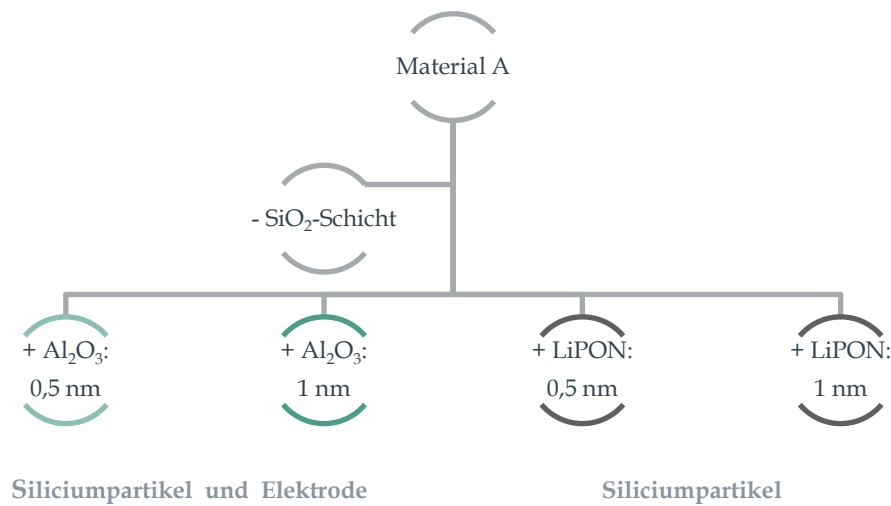


Abbildung 73: Konzept der Untersuchungen der Materialbeschichtung – von Stärke und Beschichtungsmaterial.

**Wahl von Beschichtungsmaterial und Beschichtungsverfahren:** Allgemein betrachtet, sollte die Beschichtung in erster Linie flexibel sein, um der Ausdehnung auf Partikel- sowie Elektroden-Ebene nachzukommen. Es sollte elektronisch und ionisch leitfähig sowie elektrochemisch stabil sein. <sup>[25]</sup> Mittels ALD-Verfahren lassen sich homogene, sehr dünne und gleichmäßig in sich geschlossene Schichten auftragen, was für das Erzielen der genannten Anforderung nötig ist. <sup>[97,170]</sup> Sowohl kathoden- als auch anodenseitig – speziell für siliciumhaltige Elektroden – zeigten sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen vielversprechend, um Nebenreaktion mit dem Elektrolyten zu reduzieren (s. Abschnitt 2.5.2 und Anhang 6.4) <sup>[144]</sup> Mit dem Ziel, die Auswirkung des Beschichtungsmaterials auf die SEI-Eigenschaften zu untersuchen, werden die Partikel nicht nur mit dem anorganischen Oxid, sondern auch mit einem phosphorhaltigen Nitrid (LiPON) beschichtet. Neben seiner guten ionischen Leitfähigkeit von  $10^{-6} \text{ S/cm}$  spricht für das seit den frühen 1990ern entdeckte und als Feststoffelektrolyt genutzte LiPON <sup>[64,171]</sup> auch dessen elektrochemische Stabilität vor allem aber die deutlich verminderte SEI-Bildung und optimierten mechanischen Elektroden Eigenschaften. <sup>[64,144]</sup> Wie in Abschnitt 2.5.2 bzw. im Anhang 6.4 dargestellt, sind gemäß dem Forschungsstand bisher lediglich Veröffentlichungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen auf Silicium-Nanowire, keine aber auf Silicium-Nanopartikeln bekannt. Auch im Fall der LiPON-Beschichtung handelt es sich um Untersuchungen gesputterter Modell-Elektroden oder Silicium-Nanowire, welche jeweils aus Kostengründen für die industrielle Implementierung weniger interessant sind. <sup>[171]</sup> Die Beschichtungsstärken wurden aufgrund der verhältnismäßig großen Oberfläche des nanoskaligen Materials zunächst mit 0,5 nm und 1,0 nm gewählt, um einen zusätzlichen Anstieg des Zellinnenwiderstands zu vermeiden.



❖ **Untersuchung und Bewertung der Partikelbeschichtung:** Anhand der in Abbildung 74 dargestellten TEM-Aufnahmen können die Beschichtungen kontrolliert und hinsichtlich ihrer Beschaffenheit untersucht werden. Damit kann die ALD-Methode in Hinblick auf ihre Anwendbarkeit bewertet werden.

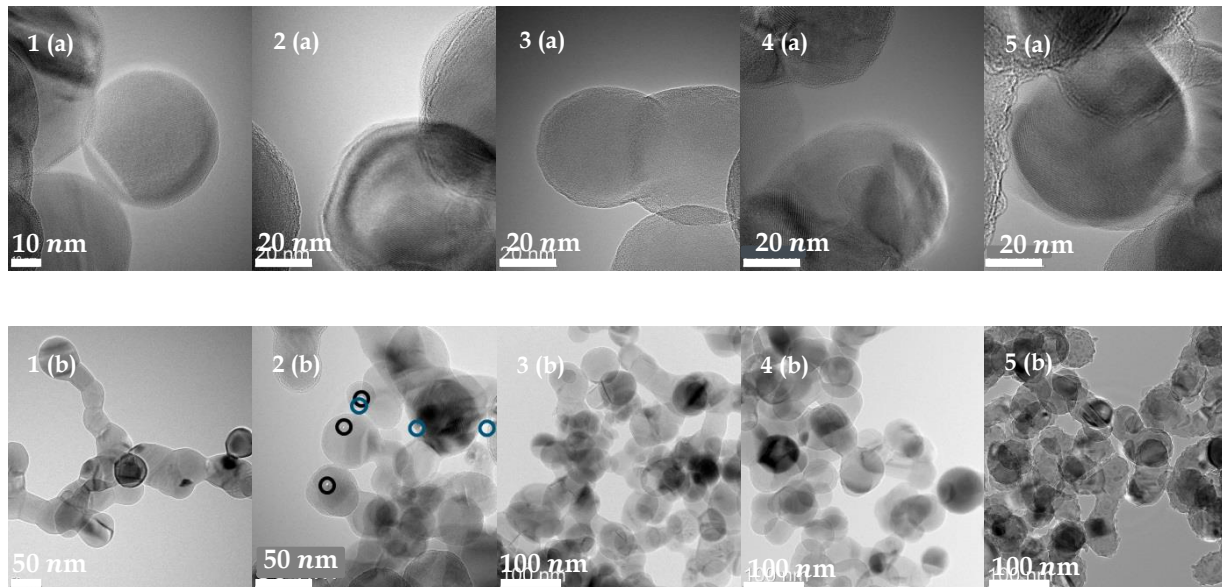


Abbildung 74: TEM-Aufnahmen der Partikel eines Maßstabs von 20 nm, um die Beschichtung zu verdeutlichen und Aufnahmen in Größenordnungen von 50-100 nm, um die Beschaffenheit des Materials bzw. Agglomeration zu untersuchen.

Wie in Abbildung 74 (a) zu sehen ist, konnte die  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwar nicht vollständig entfernt, jedoch von den ursprünglichen 1,0 nm bis 2,0 nm (s. Abschnitt 4.1.1) auf 0,6 nm bis 1,3 nm reduziert werden. Dadurch ist es schwierig anhand der TEM-Aufnahmen zwischen der verbleibenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht und den amorphen Beschichtungsmaterialien zu unterscheiden bzw. die Schichtdicken unabhängig voneinander zu bestimmen. Demnach liegen die Beschichtungsstärken mit 1 nm bis 2 nm (s. Abbildung 74 (b) und (c) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und 1 nm bis 1,4 nm bzw. 2 nm bis 2,4 nm (s. (d) und (e) – LiPON) unabhängig vom Beschichtungsmaterial über den Zielwerten von jeweils 0,5 nm und 1 nm. Um nachzuweisen, inwiefern es sich bei den amorphen Schichten um das gewünschte Material und nicht um verbleibendes oder neugebildetes  $\text{SiO}_2$  handelt, wurden – wie in Abbildung 74 2 (b) beispielhaft für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gezeigt – elektronenenergieverlust-spektroskopische (EELS)-Punktanalysen durchgeführt. Durch den Vergleich der blau bzw. schwarz gefärbten Bereiche wurde ein hoher Aluminiumanteil am Partikelrand im Verhältnis zum Partikelvolumen nachgewiesen und damit die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung validiert. Im Fall der LiPON-Beschichtung konnte sowohl durch EELS ein hoher Lithium- und Stickstoff- als auch mittels EDXS ein erhöhter Phosphor- und Aluminiumgehalt am Partikelrand nachgewiesen werden. Unabhängig vom Beschichtungsmaterial ist also von mehreren Schichten bestehend aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. LiPON auszugehen. Anders als die in Abbildung 74 1(b) und 1(c) dargestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten, sind die LiPON-Beschichtungen (s. Abbildung 74 1(d) und 1(e)) inhomogen und es ist eine verstärkte Agglomeratbildung zu beobachten, welche im Inneren dicker als Außen sind (s. (1)-(4) b)). Unklar dabei ist, inwiefern die Agglomeration Folge des Beschichtungsschritts oder der  $\text{SiO}_2$ -Reduktion ist, welche bereits eine deutliche Bildung von Silicium-Silicium-Korngrenzen zeigt (s. Abbildung 74 (a)).

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird das Potential der Elektroden- bzw. Partikelbeschichtung und damit der Einfluss von Beschichtungsmaterial (s. Abbildung 73) sowie der Beschichtungsstärke in Hinblick auf die Lebensdauersteigerung analysiert. Zunächst ist die Untersuchung der Formierung anhand des in Abbildung

75 dargestellten  $dQ/dV$ -Plots veranschaulicht, welche mit Zyklenkurven (s. Abbildung 77) und mit CV-Messungen (s. Abbildung 78 (b)) korreliert werden.

Der Vergleich des irreversiblen Kapazitätsverlusts während des ersten Zyklus in Abbildung 75 (b) deutet auf

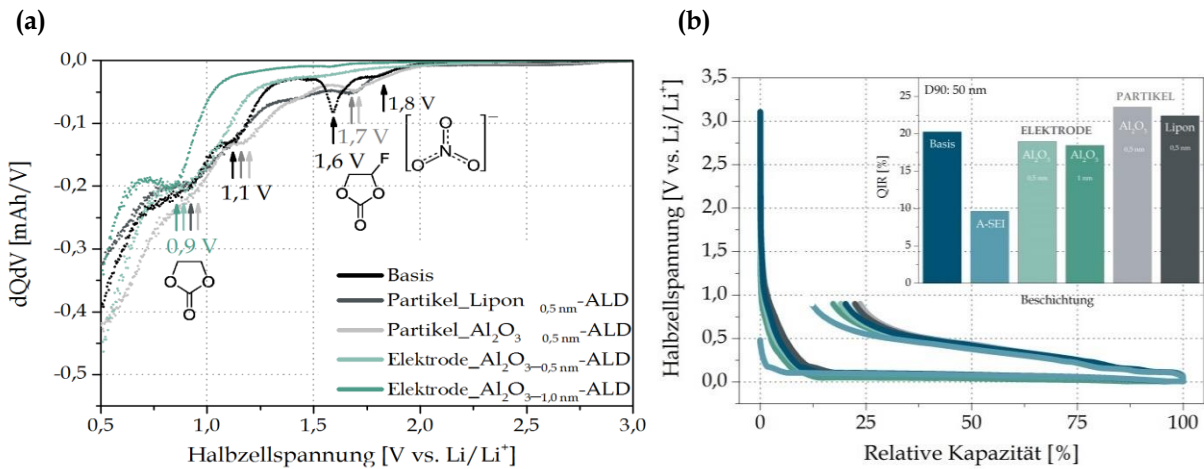
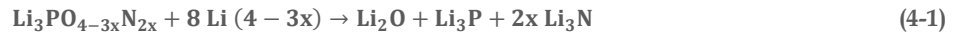


Abbildung 75:  $dQ/dV$ -Plot der beschichteten Elektroden und der beschichteten Partikel, um die Funktion der Beschichtung als artificial SEI unter den bei der Formierung geltenden Bedingungen zu untersuchen (a) und die Darstellung des irreversiblen Kapazitätsverlusts während des ersten Zyklus in Abhängigkeit von der Beschichtung (b) - (Prüfplan s.: 6.4).

einen höheren ICL im Fall der Partikelbeschichtungen, unabhängig vom Beschichtungsmaterial, hin. Wie in Abbildung 75 (a) zu sehen ist, treten Reduktionspeaks bei 1,7 V, 1,1 V und 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> wie bei der Basiselektrode auf. Dies deutet auf eine unzureichende Passivierung der Elektrode hin und spricht damit gegen die Funktion einer artificial SEI. Im Fall von LiPON könnte die Reaktion gemäß der Gleichung (4-1) zum irreversiblen Lithium-Ion-Verlust von 22,4 % maßgeblich beitragen. [64,172]



Im Fall der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikelbeschichtung beträgt der ICL 23,6 % und ist damit größer als der irreversible Kapazitätsverlust der Basiselektroden. Laut XIAO *et al.* werden während der Formierung AlF<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-existierend aus der Reaktion zwischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und PF<sub>5</sub> gebildet, was den irreversiblen Kapazitätsverlust maßgeblich erhöht. [97] Beim  $dQ/dV$ -Plot der beschichteten Elektroden hingegen bleiben unabhängig von der Beschichtungsstärke die Peaks bei 1,7 V und 1,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup> nahezu aus. Neben der allgemeinen Verschiebung zu geringeren Spannungen, kommt es lediglich bei 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zu einer Reduktion, was sich mit den Ergebnissen von XIAO *et al.* deckt. So zeigt die Elektroden- anders als die Partikelbeschichtung unabhängig von der Beschichtungsstärke eine gute kinetische Isolierung bereits vor bzw. während des ersten Formierungszyklus. Nichtsdestotrotz ist der ICL von 18,6 % dafür verhältnismäßig groß und ist vermutlich auf die besonders starke Ausdehnung der Kompositelektroden während der ersten Lithiierung zurückzuführen. [20] So könnte während des ersten Formierungszyklus sowohl die Beschichtung als auch die gebildete SEI brechen und parallel zur Lithiierung nachbildet werden. Dies ist vermutlich auch die Erklärung dafür, dass unabhängig von Beschichtungsmaterial, dessen Stärke und Art der Beschichtung nach der Formierung kaum ein Unterschied in der SEI-Schichtdicke zu erkennen ist (s. Abbildung 78).



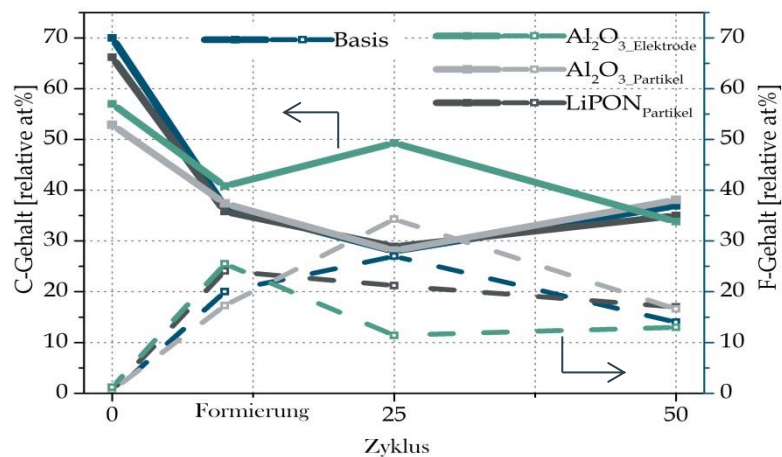


Abbildung 76: XPS-Untersuchungen ungealterter und gealterter Elektroden verschiedener Beschichtung.

In Abbildung 78 wird anhand des Kohlenstoffgehalts der ungealterten Elektroden die Beschichtung auf der Elektrodenoberfläche bestätigt. Unabhängig von Beschichtungsart und Material nehmen das Kohlenstoffsignal ab und der Fluoridanteil aufgrund der SEI-Bildung in einem FEC-haltigen Elektrolyten zu. Die fluktuierende Zusammensetzung steht im Zusammenhang mit dem ständigen SEI-Bruch und deren Nachbildung. Letztlich ändert sich die chemische Zusammensetzung der SEI im Laufe der Zyklisierung. Im Fall der Basiselektrode und bei der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelbeschichtung nimmt der Fluoridanteil einen maximalen Wert an und daraufhin wieder ab. In jedem Fall ist das F-Signal nach abgeschlossener Formierung höher als nach 50 Zyklen, was entweder auf eine Verarmung an FEC hindeutet oder Folge einer zu der Zeit bereits dicken SEI ist.

In Abbildung 75, Abbildung 77 und in Tabelle 13 sind die beiden Ansätze eine artificial SEI zu generieren im Vergleich dargestellt. Der ICL kann mittels Präformierung deutlich stärker reduziert und die Zyklenstabilität vergleichsweise verbessert werden. Von Vorteil ist außerdem die Zeitersparnis. Ein zusätzlicher Prozessschritt ist bei beiden Ansätzen nötig.

Tabelle 13: Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Ergebnisse beschichteter und unbeschichteter Elektroden (dünne Elektroden: C/3-Kapazität von 1,5 mAh/cm<sup>2</sup> und dicke Elektroden: C/3-Kapazität von 4,0 mAh/cm<sup>2</sup>).

Beschichtung	Theo. Kapazität [mAh/g <sub>AM</sub> ]	Lit-Kapazität (C/10) [mAh/g <sub>AM</sub> ]	$\Delta$ [%]	ICL [%]	Zyklenzahl: dünn   dick (80 % SoH)
Basis	1237,5	1118,7	-9,6	20   20,4	142   67
A-SEI	1237,5	1145,5	-7,4	9   23,4	168   x
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrode 0,5 nm	1237,5	1306,8	+5,6	18,6   21,2	168   82
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrode 1,0 nm	1237,5	1224,4	- 10	18,5   19,6	168   82
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel	1237,5	1469,0	+ 18	23,6   24,6	76   114
LiPON-Partikel	1237,5	1062,7	- 14	22,4   23,2	111   96

Anders als von KOZEN *et al.* gezeigt, konnte weder die anfängliche Formierung noch die SEI-Bildung während der Zyklisierung mit Hilfe der LiPON-Beschichtung unterdrückt werden. Diese Abweichung könnte zum einen auf die Pastenprozessierung unter Atmosphäre bzw. auf eine zu dünne LiPON-Beschichtung des Partikels und zum anderen auf die nicht gegebene Übertragbarkeit der Volumenausdehnung von Dünnsfilm- auf Komposit-Elektroden zurückgeführt werden. Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, zeigt die LiPON-Partikelbeschichtung dünner Elektroden mit 111 Zyklen eine schlechtere Zyklenstabilität als die Basis und die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelbeschichtung.

Anders als bei gesputterten Dünnschicht-Elektroden einer 20 und 40 nm starken LiPON-Schicht, konnte in dieser Arbeit keine deutliche Steigerung der Lebensdauer von Kompositelektroden erzielt werden.<sup>[171]</sup> Die Zyklenstabilität bei Lithium-Ionen-leitfähiger LiPON-Beschichtung zeigt entgegen der Erwartungen einen ähnlichen CC-Anteil an der Gesamtkapazität wie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelbeschichtung sowie einen vergleichbaren CV-Verlauf (s. Abbildung 78 (b)).

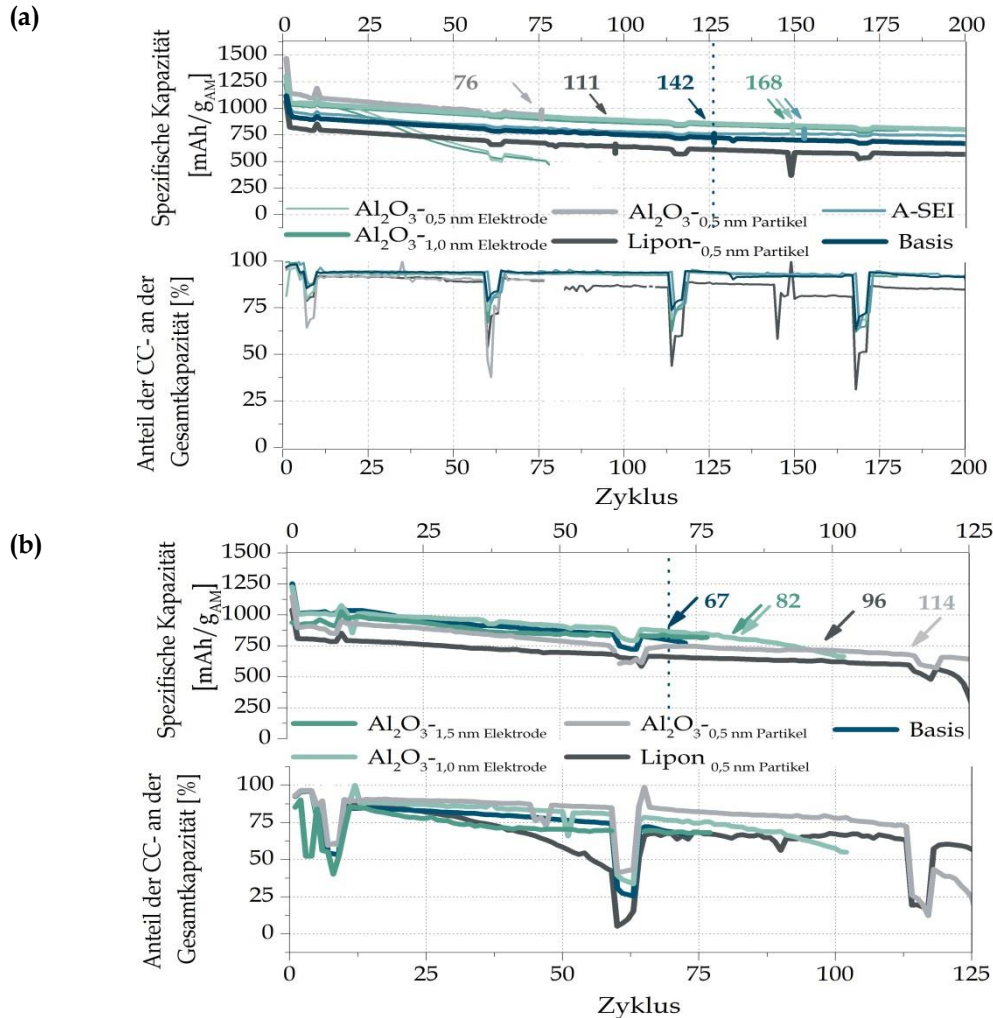


Abbildung 77: Gegenüberstellung der Zyklenstabilität beschichteter Elektroden und Partikel mit vergleichbaren Beschichtungsmaterialien und Stärken sowie die Vergleich des Zyklenverhaltens zwischen Elektroden geringer (1,5 mAh/cm<sup>2</sup> (a)) und Elektroden hoher Beladung (4,0 mAh/cm<sup>2</sup> (b)) - (Prüfplan s.: 6.4).

Im Fall der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrodenbeschichtung verhält es sich anders. Sowohl die Zyklenstabilität als auch der Zellinnenwiderstand konnten optimiert werden. Der CC-Anteil an der Gesamtkapazität ist während Zyklisierung nahezu konstant und auch gegenüber höheren C-Raten beständig. Dies deutet zum einen auf eine Verbesserung der mechanischen Elektrodenintegrität hin, was durch die Optimierung in Abbildung 78 (a) bestätigt wird.<sup>[97]</sup> Die irreversible Verformung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Elektrode ist stets geringer als die der Basis. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von LUO *et al.* und HONG LI *et al.*, welche zum einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtete Nanowire und zum anderen Dünnschicht-Elektroden hinsichtlich der mechanischen Beständigkeit untersuchten.<sup>[25,144]</sup> Die gute Elektrodenintegrität deckt sich ebenfalls mit der in Abbildung 78 (b) dargestellten stärkeren Strom-Antwort im Fall der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrodenbeschichtung. Darüber hinaus kommt es vermutlich zu einer strukturellen sowie chemischen Änderungen der Beschichtung.<sup>[25,170]</sup> Laut XIAO *et al.* wird im Laufe der Zyklisierung  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  und

$\text{LiAlO}_2$  gebildet, welche durch die Senkung der „Charge Transfer“-Aktivierungsenergie die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit steigern. [97] Die quantitative SEI-Zusammensetzung könnte in zukünftigen Messungen durch XPS-Tiefenprofile evaluiert werden. Trotz gleicher Oberflächenchemie der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelbeschichtung kann dieser Trend in dem Fall nicht beobachtet werden. Der Unterschied zwischen Partikel- und Elektrodenbeschichtung ist maßgeblich der, dass die Elektrodenarchitektur bereits besteht und durch die Beschichtung stabilisiert wird. Bei der Elektrodenbeschichtung ist es zwar demnach weniger wahrscheinlich, dass Kontaktstellen zwischen Leitadditiv und Aktivmaterial isoliert werden, jedoch möglich, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Poren die Benetzbarkeit des Elektrolyten hemmt bzw. die ionischen Leitpfade blockiert. Der CC-Anteil an der Gesamtkapazität in Abbildung 77 (a) deutet im Fall der beschichteten Partikel auf eine höhere Impedanz unabhängig vom Beschichtungsmaterial hin [171], welche auf die erhöhte Anzahl der elektronisch isolierenden Kontaktstellen und weniger auf die mechanische Stabilität der Elektrode zurückzuführen ist (s. Abbildung 78 (a)).

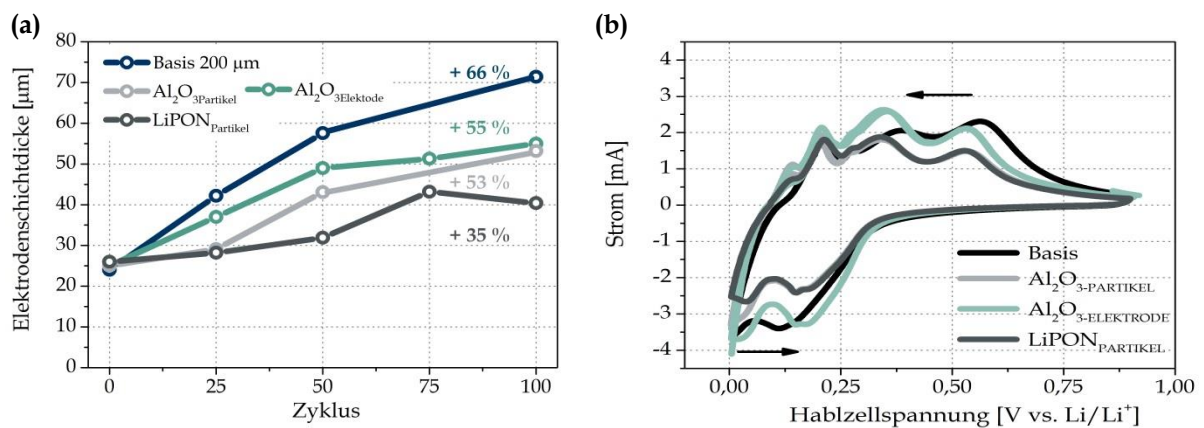


Abbildung 78: Irreversible Verformung der Elektrode in Abhängigkeit von der Beschichtung und der Zykluszahl – evaluiert anhand von REM-Querschnittsaufnahmen (a). CV-Messung in Abhängigkeit von den Beschichtungsmaterialien während der Zyklierung (b).

Die irreversible Verformung der Elektroden ist entgegen der Erwartungen bei der Partikelbeschichtung geringer, was vermutlich mit der bestehenden Zweischichtstruktur (s. Abbildung 74) in Zusammenhang steht. Die mechanischen Eigenschaften der unvollständig entfernten  $\text{SiO}_2$ -Schicht, des darunterliegenden Siliciums sowie des darüberliegenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führen offenbar zu einer asymmetrischen Lithiierung, welche sich wiederum auf die Lithiierungsgeschwindigkeit, den Zellinnenwiderstand und Pulverisierung des Materials auswirken könnte. [143] Durch den Vergleich der Zyklenstabilität in Abbildung 75 und Abbildung 77 soll außerdem die Übertragbarkeit der Ergebnisse dünner Elektroden auf die hoher Beladung überprüft werden. Im Fall der stark beladenen Elektroden zeigt sich aus dem direkten Vergleich ein größerer ICL, was die Folge größerer absoluter Oberfläche und höherer Porosität sein kann. Der Zellinnenwiderstand bzw. der CC-Kapazitätsanteil, sowie die Zyklenstabilität sind erwartungsgemäß bei Elektroden hoher Beladung geringer, was unabhängig von der Beschichtung auf die in Abschnitt 4.2.4 dargestellten Einflüsse zurückzuführen ist. Neben der Alterung in Folge der Volumenausdehnung führt das verfrühte Erreichen der Abschaltspannung durch höhere Überspannungen zu weniger reversibel eingespeisten Kapazität. Aus dem Vergleich der Zyklenstabilität in Abbildung 77 ist eine Invertierung zu beobachten. Bei Elektroden starker Beladung scheint die Partikelbeschichtung von Vorteil zu sein und anders als bei dünnen Elektroden führt die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Beschichtung zu einer besseren Zyklenstabilität als die LiPON-ALD-Beschichtung. Da im Fall der Elektroden geringer Beladung die Transportprozesslimitierungen

innerhalb der Elektrode weniger stark ins Gewicht fallen, kommt der positive Effekt der Beschichtung auf die Zyklenstabilität verhältnismäßig stärker zum Tragen.

Letztlich zeigen die Untersuchung das Optimierungspotential der ALD-Beschichtung bzw. eine stärkere Verbesserung im Fall der Elektrodenbeschichtung und eine geringfügige Optimierung einer LiPON- gegenüber einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikelbeschichtung. Dieses Ergebnis ist in Folge der Vielzahl an Einflussfaktoren – im Speziellen der Beschichtungsstärke – nicht zu pauschalisieren. In näherer Zukunft sollte eine größere Matrix hinsichtlich von der Beschichtungsmaterialien, dessen Stärken und Gradienten untersucht werden.

❖ **Anwendung der Methode in Vollzellen:** Im Folgenden wird die Optimierung der Lebensdauer einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten, einer unbeschichteten sowie einer A-SEI-Elektrode gegen  $\text{NMC}_{622}$  in Vollzellen untersucht.

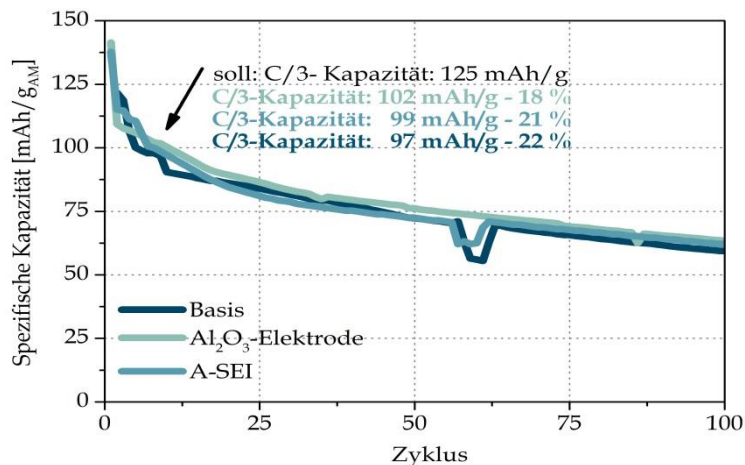


Abbildung 79: Zyklenstabilität einer Vollzelmessung in Abhängigkeit von den Oberflächenmodifikationen (unbehandelte Elektrode: dunkelblau, präformierte Elektrode: hellblau, ALD-beschichtete Elektroden: türkis) - (Prüfplan s.: 6.4).

Gemäß Abbildung 79 wird unter Berücksichtigung der  $\text{NMC}_{622}$  Halbzellcharakterisierung (s. Kapitel Anhang 6.1.) die praktische C/3-Kapazität von 125 mAh/g in keinem der drei Fälle erreicht. Bereits bei geringer C-Rate von C/10 weicht diese um 22 % von der theoretischen Kapazität ab. Es ergibt sich folgender Trend, welcher zum einen durch die Optimierung des anodenseitigen ICLs (s. Tabelle 13) und zum anderen mit der geringfügig höheren Flächenbeladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Elektroden erklären lässt:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{A-SEI} > \text{Basis}$

Tabelle 14: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Zyklenstabilität und ICL in Vollzellen mit dem eingesetzten N/P-Verhältnis und dem  $Q_{\text{IR}}$  in Anoden-Halbzellen.

Elektrode	N/P	ICL in Halbzellen [%]	ICL in	80 % SoH Zyklisierung
		A   K	Vollzellen [%]	
Basis	0,7	20,0   13,7	30	30
A-SEI	0,8	9,0   13,7	20	40
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Elektrodenbeschichtung	0,8	18,5   13,7	24	31

Wie aus Tabelle 13 hervorgeht, kann der ICL zwar jeweils von 30 % auf 23 % bzw. 24 % verbessert, jedoch scheinbar nicht ausreichend reduziert werden, um die Zyklenstabilität in Vollzellen zu beeinflussen. Das begrenzte Lithiumreservoir aus der Kathode wird in jedem Fall ausgeschöpft, sodass in Abbildung 79 keine Verbesserung der Zyklenstabilität zu beobachten ist.

### 4.3.5. Fazit

❖ **SEI-formende Additive:** Mit dem Ziel, den irreversiblen Kapazitätsverlust während der Formierung und den kontinuierlichen während der Zyklisierung durch die Modifikation der SEI zu reduzieren, wurden verschiedene Additive und Kombinationen untersucht. Die Additive FEC und DiFEC zeigen gegenüber der LP 71 (Basis) folgenden Trend: **Zyklusfestigkeit** und **ICL** (s. Abbildung 64)

$$\text{DiFEC (77 Zyklen)} > \text{FEC (71 Zyklen)} > \text{LP71 (34 Zyklen)}$$

$$\text{DiFEC (22,8 \%)} > \text{FEC (18,1 \%)} \approx \text{LP71 (18,1 \%)}$$

DiFEC zählt zu den polymerisierenden Additiven und wird aufgrund des induktiven (-I)-Effekts bei höheren Spannungen und damit vor den anderen Elektrolytkomponenten reduziert.

- Die Kombination aus – FEC (ZHANG: reduzierendes Additiv) und TVMS (ZHANG: polymerisierendes Additiv) – führt vermutlich in Folge von Konkurrenzreaktion beider Additive zu einer deutlich schlechteren Zyklusstabilität als LP 71.
- Die Kombination aus – LiODFB (ZHANG: Reaktionstyp Additiv) und FEC (ZHANG: reduzierendes Additiv) – führt entgegen der Erwartungen zu einer im Verhältnis zu LP 71 geringfügigen Steigerung der Zyklusstabilität.
- Die Kombination zweier zum Reduktionstyp zählenden Additiven – FEC und LiNO<sub>3</sub> – zeigt eine deutliche Steigerung von 34 auf 175 Zyklen und deutet auf einen positiven synergetischen Effekt hin. **Zyklusfestigkeit** und **ICL** (s. Abbildung 64)

$$\text{FEC+LiNO}_3 \text{ (175 Zyklen)} > \text{FEC+LiODFB (53 Zyklen)} > \text{LP71 (34 Zyklen)} > \text{FEC+TMVS (26 Zyklen)}$$

$$\text{LP71 (18,1 \%)} > \text{FEC+LiNO}_3 \text{ (20,0 \%)} > \text{FEC+LiODFB (21,0 \%)} > \text{FEC+TMVS (22,8 \%)}$$

Für weitere Untersuchungen wird die Additivkombination aus 10 wt% FEC und 0,5 wt% LiNO<sub>3</sub> genutzt.

❖ **Benetzung ausgewählter Additive:** Mit dem Ansatz, die kinetischen Bedingungen während der SEI-Bildung zu begünstigen und Konkurrenzreaktionen zu vermeiden, wurden die Elektroden über Nacht in SEI-bildende Additive FEC und TMVS eingelegt. Die Zyklusstabilität wurde zwar im Fall von FEC nicht beeinflusst, aber der ICL sowie der Zellinnenwiderstand konnten reduziert werden. So ergibt sich für **ICL** der folgende Trend (s. Abbildung 65):

$$\text{FEC}^{\text{Benetzung}} \text{ (19,9 \%)} > \text{FEC+LiNO}_3 \text{ (20,3 \%)} > + \text{FEC}^{\text{Gegenversuch}} \text{ (23,1 \%)} > \text{TMVS}^{\text{Benetzung}} \text{ (27 \%)}$$

Sowohl die Zyklusbeständigkeit als auch der ICL zeigen, dass der Ansatz von SONG *et al.*, mittels TMVS im Vorfeld eine artificial SEI zu generieren, über diese Umsetzungsform nicht bestätigt werden konnte.

❖ **Präformierung:** Mit dem Ziel, durch eine vorgeschaltete Formierung gegen eine Lithium-opferelektrode, den ICL siliciumhaltiger Elektroden zu reduzieren, wurde ein Stufenprofil validiert.

- Wahl der Spannung: Aus der Korrelation zwischen einem Dilatogramm und einem dQ/dV-Plot (s. Abbildung 66 (d)) während der Formierung, erscheinen 300 mV, 600 mV sowie 1000 mV und 1500 mV in dem genutzten Elektrolyten als vielversprechend. Bei diesen Spannungen findet die SEI-Bildung ( $U < 1,8 \text{ V}$  vs. Li/Li<sup>+</sup> (s. Abbildung 66 (d)) und noch keine Lithiierung ( $U > 300 \text{ s.}$  Abbildung 66 (b), (c)) statt. Auf diese Weise soll die Exfoliation des Graphits (Anteil: 60 wt%) verhindert werden. Zunächst lassen sich unbeachtet von der CV-Dauer sowohl der R<sub>SEI</sub> sowie der ICL reduzieren und die Zyklusstabilität verbessern (s. Abbildung 68 ausgenommen von CV: 1000 mV vs. Li/Li<sup>+</sup>).
- Wahl der CV-Dauer: Impedanzmessungen während einer 14 stündigen CV-Phase deuten auf einen nahezu unveränderten R<sub>SEI</sub> nach 2 h (s. Abbildung 69 (b)) hin. Gegenüber eine 30 minütigen CV-Phase zeigt diese mit

0,2 V (vs. 1,6 V), einen geringeren Spannungsdrop zwischen Präformierung und anschließender Formierung mit geringem ICL von 9 % (vs.: 15 % im Fall von CV: 30 min; s. Abbildung 70).

Durch die Kombination aus einer Reihe von 2 stündigen CV-Phasen bei 1500 mV, 600 mV gefolgt von 300 mV vs. Li/Li<sup>+</sup> lässt sich nicht nur der ICL um 55 % reduzieren, sondern auch die Zeit der Formierung von ursprünglich 90 h auf 6 h bzw. zuzüglich des ersten Formationszyklus auf 26 h reduzieren, was aus industrieller Sicht von Vorteil ist. Wird die Elektrode vor der Präformierung über Nacht in FEC eingelegt, lässt sich die **Zyklusstabilität** um weitere 28 % steigern und der ICL senken (s. Abbildung 71).

**Präformierung + FEC<sub>Benetzung</sub> (166 Zyklen) > Präformierung (131 Zyklen)**

**Präformierung (15 %) > Präformierung + FEC<sub>Benetzung</sub> (12,5 %)**

**Oberflächenbeschichtung:** Mit der Motivation, durch eine homogene, definierte und dünne Beschichtung bestimmter Chemie den irreversiblen Kapazitätsverlust während der Zyklisierung zu reduzieren, wurden LiPON und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ALD-Schichten zwei verschiedener Stärken auf der Elektrodenoberfläche sowie dem Siliciumpartikel aufgetragen. Darüber hinaus sollte das Potential der Elektroden- gegenüber der Partikelbeschichtung abgewogen werden. Es hat sich jeweils für die dünnen Elektroden (1,5 mAh/cm<sup>2</sup>) und die stark beladenen Elektroden (4,0 mAh/cm<sup>2</sup> (b)) für **Zyklusfestigkeit** und ICL (s. Abbildung 77 und Abbildung 75 (b)) folgender Trend ergeben:

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektrodenbeschichtung (168 Zyklen) > Basis (142 Zyklen) > LiPON-Partikelbeschichtung (111 Zyklen) > LiPON-Partikelbeschichtung (96 Zyklen) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikelbeschichtung (76 Zyklen)**

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikelbeschichtung (114 Zyklen) > LiPON-Partikelbeschichtung (96 Zyklen) > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Elektrodenbeschichtung (82 Zyklen) > Basis (67 Zyklen)**



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem Ziel durch die Implementierung einer siliciumhaltigen Anode, die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien deutlich zu steigern, konnten im Zuge dieser Arbeit grundlegende Zusammenhänge aufgezeigt und die Ansätze (s. Abschnitt 1.2) hinsichtlich ihres Optimierungspotentials evaluiert werden. Letztlich hat sich gezeigt, dass das verwendete nanoskalige Siliciummaterial aus Forschungssicht für die Untersuchung grundlegender Zusammenhänge von Vorteil, jedoch für die industrielle Implementierung ungeeignet ist. Nichtsdestotrotz liegt enormes Potential, die Lebensdauer siliciumhaltiger Elektroden zu verbessern, in der Adaptierung der erarbeiteten Optimierungsansätze auf ein bereits auf Partikel-Ebene optimiertes Material (s. Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3). Da gemäß dem Forschungsstand eine Vielzahl diverser Abhängigkeiten bestehen (s. 2.3.3), wurden die Untersuchungen auf Partikel-, Elektroden- und Grenzflächen-Ebene (s. Abschnitt 1.2) kategorisiert.

❖ **Partikel-Ebene:** Drei verschiedene nanoskalige Materialien wurden mit der Absicht untersucht, die Einflüsse verschiedener Eigenschaften auf die Zyklenstabilität und den ICL zu vergleichen. So nimmt neben dem Partikeldurchmesser, die Stärke der SiO<sub>2</sub>-Schicht und damit die Qualität des Ausgangsmaterials sowohl enormen Einfluss auf die reversible als auch die irreversible Kapazität. Beide Charakteristika stellen somit grundlegende Kriterien bei der Rohmaterialauswahl dar und sollten vor im Vorfeld kontrolliert werden.

❖ **Elektroden-Ebene:** Neben der Stabilisierung der Elektrodenarchitektur durch die Optimierung vom Bindersystem, dem Leitadditiv und der Porosität wurden Auswirkungen auf die Lithiierungskinetik der Hochenergieanoden in Abhängigkeit von dem Siliciumgehalt und der Elektrodenbeladung untersucht. Sowohl der Siliciumgehalt als auch die Elektrodenbeladung stellen einen Hebel dar, die Energiedichte von Lithium-Ionen-Zelle zu erhöhen. In beiden Fällen wurden Limitationen aufgezeigt. Zum einen kann, in Folge des ermittelten linearen Zusammenhangs zwischen Si-Gehalt und mittlerer Spannung<sup>18</sup> und den massentechnisch dominierenden Einfluss der Kathode, durch einen Anteil größer 20 wt% kein weiterer Energiegewinn erzielt werden. Zum anderen scheinen bei der Steigerung der Elektrodenbeladung, Stofftransportprozesse und Effekte, wie die Leitsalzverarmung, stärker ins Gewicht zu fallen als die materialspezifischen Eigenschaften (Si: Li<sub>x</sub>a-Si:  $D = 10^{-13}$ - $10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s vs. G: Li<sub>x</sub>C:  $D = 10^{-11}$ - $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s). So unterscheiden sich die gemessenen C/10- und C/3- Kapazitäten bei Elektroden einer Beladung von 2,7 mAh/cm<sup>2</sup> im Fall einer 20 wt%igen Silicium-Elektrode (**41 μm**) um **12 %** und im Fall einer reinen Graphitelektrode (**97,7 μm**) um **32 %**. Der exponentielle Zusammenhang zwischen der Flächenkapazität und dem Schnittpunkt zwischen CC- und der CV-Kapazität (s. Abbildung 57) macht die Herausforderung, eine gute Lebensdauer und Ratenstabilität solcher Hochenergieelektroden zu realisieren, deutlich. Grundsätzlich gilt in beiden Fällen: je höher die Beladung bzw. der Si-Gehalt jeweils sind, desto höher ist der ICL sowie der

---

<sup>18</sup> Unter Annahme des Pouch-Zellformats; und gravimetrischer Ausnutzung von 95 %.



Zellinnenwiderstandsanstieg und desto schlechter die Ratenfestigkeit bzw. die Zyklenstabilität.<sup>19</sup> Da Silicium im Vergleich zu Graphit bei höheren Spannungen elektrochemisch aktiv ist (s. Tabelle 8), sollte in Vollzellen durch die Limitierung der unteren und in Halbzellen die der oberen Abschaltspannung der Ausnutzungsgrad des Siliciums begrenzt und die Lebensdauer gesteigert werden können. Bei einer oberen Abschaltspannung von 0,9 V Li/Li<sup>+</sup> ist keine Steigerung der Lebensdauer zu beobachten (s. Abbildung 54). In künftigen Messungen könnte die Messmatrix um weitere Spannungen von 0,45 V (s. Tabelle 8) bis 0,9 V Li/Li<sup>+</sup> erweitert werden. Allerdings ist aus gravimetrischen Gründen und industrieller Sicht die Option die Kapazität des Aktivmaterials nicht vollständig zu nutzen weniger attraktiv. Ausgehend von diesen Ergebnissen und der zunehmenden Nachfrage hinsichtlich der Schnellladefähigkeit wurde der Einfluss von Elektrodenverdichtung und von Leitadditiven auf die Lebensdauersteigerung und Ratenstabilität untersucht. Vor allem die Verdichtung und damit die Porosität zeigen ein enormes Potential die Zyklenstabilität und Ratenbeständigkeit zu verbessern. Dabei ändert sich vermutlich die Porosität *in situ* in Folge der Volumenänderung und Neuorientierung der Elektrodenstruktur. Daher ist es künftig von Interesse, Verständnis über die Korrelation zwischen der Porositätsänderung und den Li<sup>+</sup>-Transportprozessen zu gewinnen.

Die *in-situ* Generierung eines dreidimensionalen Bindernetzwerks zeigt ein großes Potential die irreversible Verformung der Elektrode zu reduzieren und die Elektrodenarchitektur zu stabilisieren. Gemäß dem Prinzip von LE CHATELIER lässt sich das Bindernetzwerk durch ein höheres Molekulargewicht des PAA-Binders, einen sauren pH-Wert und durch Temperaturerhöhung verstärken. In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass die SiO<sub>2</sub>-Schicht weder unter Prozessbedingungen noch während des Ausheißens der Elektrode zunimmt und damit die Elektroden unberücksichtigt von dem degradativen Effekt der SiO<sub>2</sub>-Schicht untersucht werden können. Im Idealfall konnte die Lebensdauer mit Hilfe des Bindernetzwerks um 63 % verbessert, die irreversible Verformung um 53 % reduziert und die Haftfestigkeit um 35 % gesteigert werden. In Anbetracht der wünschenswerten Schnellladefähigkeit solcher Hochenergiezellen ist in Zukunft die Untersuchung leitfähiger Binder von Interesse. Darüber hinaus könnte in weiteren Messungen der Ausheißprozess optimiert werden, um so die Verteilung des Binders und die Struktur der Elektrode im Querschnitt zu modifizieren. Mit der Absicht die Haftung an den Ableiter zu verbessern, könnte dieser unter Gebrauch der MLD-Technologie mit organischen Säuren beschichtet werden. Auf diese Weise stünden binderanaloge, funktionelle Gruppen für eine Kondensation mit dem Aktivmaterial zur Verfügung. Des Weiteren könnten Schichtelektroden hergestellt werden, wobei sich diese zum einen in ihrer Zusammensetzung (1) und zum anderen in der Wahl der Materialien (2) unterscheiden könnten. Im Fall (1) sollte der Binderanteil in der Schicht zum Stromableiter höher als zum Elektrolyten sein. Außerdem könnte der Siliciumanteil variiert und zum Elektrolyten hin höher gewählt werden. Die Lithiierung erfolgt bei höheren Spannungen als bei Graphit und die Lithiierungsgeschwindigkeit nimmt mit der Zeit ab (s. 2.3.1). So wäre die Wahrscheinlichkeit für Lithium-Plating gering und das System hätte mehr Zeit vollständig lithiiert zu werden. Im Fall (2) sollten zum Elektrolyten hin Graphite mit hohem Edge-Plane Anteil und zum Ableiter hin solche mit Geringerem genutzt werden.

❖ **Grenzflächen-Ebene:** Im Laufe der Arbeit wurde über drei verschiedene Ansätze eine artifical SEI generiert: (1) durch die Zugabe bestimmter SEI-bildenden Additive, (2) durch eine Präformierung in einem geeigneten

---

<sup>19</sup> Si-Gehalt: liegt der Unterschied bei 58 % für 0 wt%Si vs. 20 wt%Si bei jeweils: 2,7 mAh/cm<sup>2</sup>; Beladung/Flächenkapazität: liegt der Unterschied bei 60 % für 1,5 mAh/cm<sup>2</sup> und 28 µm vs. 4,0 mAh/cm<sup>2</sup> und 57 µm bzw. bei 53 % für 2,7 mAh/cm<sup>2</sup> und 41 µm vs. 1,5 mAh/cm<sup>2</sup> und 28 µm.

Elektrolyten und (3) durch die ALD-Beschichtung der Partikel sowie der Elektroden. Der große Einfluss SEI-formender Additive auf die Lebensdauer konnte im Zuge dieser Arbeit bestätigt und das Ergebnis zuvor bekannter Elektrolytzusammensetzung sowie synergetischer Effekte auf das verwendete Silicium übertragen werden. Durch das in Knopfzellen entwickelte Präformierungsprotokoll lässt sich der enorme ICL von 20 % auf 9 % reduzieren und die Formierungszeit um 71 % verkürzen. Hinsichtlich der Lebensdauersteigerung in Vollzellen haben erste Messungen zwar eine Verbesserung, jedoch keinen Durchbruch gezeigt. Dies geht vermutlich auf das Atmen des Materials und damit auf den kontinuierlichen Kapazitätsverlust zurück. Künftig könnte die Methode auf ein bereits auf Partikel-Ebene optimierte Siliciummaterial angepasst und erweitert werden. Da im Fall siliciumhaltiger Elektroden die Auswirkungen der Ausdehnung und damit vermutlich auch der SEI-Bruch während der ersten Lithiierung besonders verheerend sind, könnte in Zukunft das Protokoll um weitere Zyklen ergänzt werden. Da Silicium bei höheren Spannungen als Graphit lithiiert wird, kann durch die Limitierung der unteren Abschaltspannung die Exfoliation vermieden und zunächst lediglich Silicium prälithiiert werden.

Im Laufe dieser Arbeit konnte das große Potential der Oberflächenbeschichtung hinsichtlich der Lebensdauersteigerung sowie der Ratenbeständigkeit aufgezeigt werden. Die Gegenüberstellung zwischen ALD-Partikel- und Elektrodenbeschichtung unterschiedlicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Stärke zeigt ein größeres Verbesserungspotential im Fall der Elektrodenbeschichtung und keine Abhängigkeit von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke. In keinem der Fälle kann auf SEI-bildende Additive verzichtet werden, sodass dieses Feld viel Raum für künftige Untersuchung bietet. Es könnten größere Matrices mit der Absicht, ein Optimum aus Beschichtungsmaterial und Stärke zu ermitteln, untersucht werden. Außerdem könnten durch die Kombination zwischen („molecular layer deposition“ MLD) und ALD die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Beschichtung modifiziert und Gradienten innerhalb der Schicht generiert werden. Speziell im Fall siliciumhaltiger Elektroden könnten auf dieses Weise diffuse, organische und flexible Polymermoleküle abgeschieden und damit die Elektrodenoberfläche – auch im Fall einer Volumenausdehnung – vor dem Elektrolytkontakt geschützt werden.

Letztlich haben die Untersuchungen der Ansätze auf den verschiedene Ebenen gezeigt, dass sowohl die Optimierung der Elektrodenarchitektur durch die verbesserte Elektrodenintegrität in Folge der Binderoptimierung, Leitadditiv- und Verdichtungsversuche, als auch durch die Oberflächenmodifikation lediglich zu einer Verzögerung der Folgen führen, allerdings keine Lösungen des ursprünglicher Problems sind. So vielversprechend der Nutzen siliciumhaltiger Elektroden in Hochenergiezellen zu sein scheint, so groß ist auch nach 20jähriger Forschung noch der Bedarf an Optimierungen. Die Ergebnisse und die gesammelten Erfahrungen führen zu dem Schluss, dass die Implementierung einer siliciumhaltiger Elektroden mit einem Anteil von 20 wt% Si eine enorme Herausforderung darstellt und dazu die Optimierung auf Material-Ebene essentiell ist. Letztlich konnten im Rahmen dieser Arbeit einige vielversprechende Ansätze zur Lebenssteigerung erarbeitet werden, welche auf die Übertragbarkeit eines Silicium-Materials, dessen Partikel Aufbau selbst Raum für die Volumenausdehnung vorhält (s. Abschnitt 2.3.2), adaptiert werden sollten und zu einer deutlichen Steigerung der Lebensdauer führen könnten.

# 6. Anhang

## 6.1. Vorversuche

### A 4.2.3. Einfluss vom Siliciumgehalt des Spannungsbereichs und von der Wahl des Spannungsfensters auf die Zyklenstabilität

CV – Kapazitäts-Anstieg bei der Delithiierung: spricht für die Aktivierung des Materials.

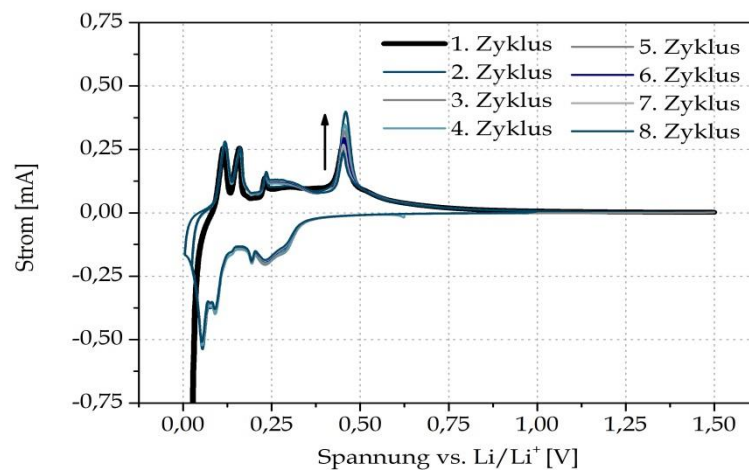


Abbildung 80: Cyclovoltammogramm am Beispiel einer CMC-haltigen Elektrode über eine Dauer von 8 Zyklen bei einer scan-Rate einer C-Rate von C/10 entsprechend in einem Spannungsfenster von 5 mV bis 1,5 mV während der ersten drei Zyklen und anschließend über 25 mV bis 0,9V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

### A 4.2.5. Einfluss von Leitruß und Verdichtung

**Zyklisierung – Abhängigkeit der Verpressung der Coin-Zellen:** Da es zu vermuten ist, dass während der Zyklisierung in Folge der Volumenausdehnung der Druck innerhalb der Zelle steigt, wurden verschiedenen Druck bei der Verpressung der Zellen getestet.

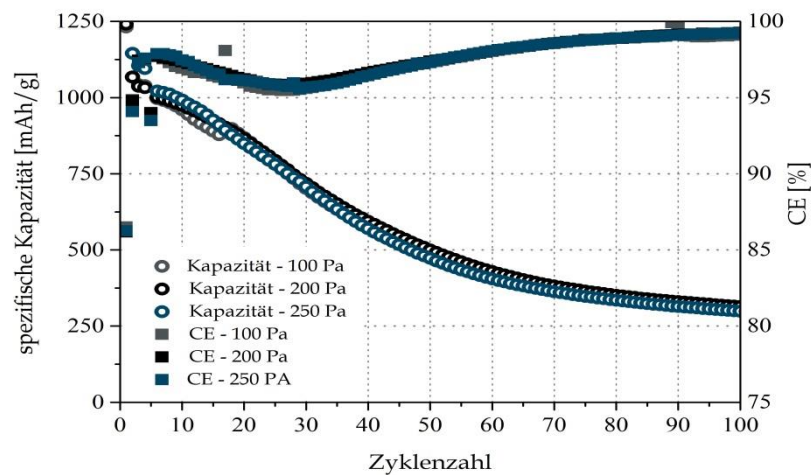


Abbildung 81: Zyklisierung in Abhängigkeit von dem Druck während des Zellbaus der Coin-Zellen. Material: Wacker, Elektrolyt: LP 71, Spannungsfenster 25 mV-0,9V gegen elementares Lithium.

### A 4.3.3. Präformierung - Eine *ex situ* SEI-Untersuchung

**Elektrochemische Charakterisierung der NMC<sub>622</sub>-Kathode:** Kapazitätstest und Bestimmung des irreversiblen Kapazitätsverlusts der NMC<sub>622</sub> einer theoretischen C/3-Kapazität von 2,25 mAh/cm<sup>2</sup> und 125 mAh/g.

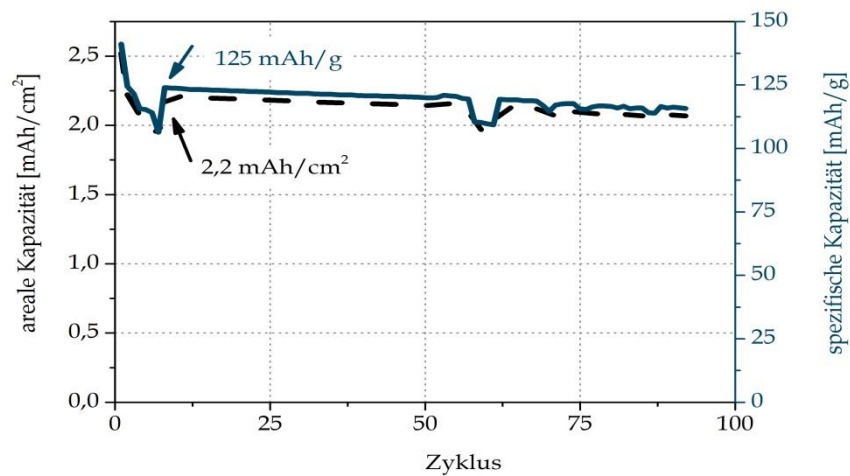


Abbildung 82: Elektrochemische Charakterisierung der NMC<sub>622</sub>, um die angegebenen Daten zu kontrollieren und das Balancing zwischen An- und Kathode validieren zu können.

## 6.2. Gerätespezifikationen

Gerät	Spezifikationen	Anwendung für:
<b>Glove Box</b>	GLOVE BOX MBRAUN/ DEZ 2009 02<0,1 ppm_H2O<0,3 ppm.	Zellbau, Zellöffnung, Elektrolytansätze
<b>Dissolver</b>	IKA EUROSTAR POWER -B	Pastenherstellung – Material B
<b>Ultra-Turaxx</b>	IKA ULTRA-TURRAX® T 25 digital	
<b>Fimziehgerät</b>	ELCOMETER 4340 Automatic Filmapplicator	Elektrodenherstellung
<b>Büchi</b>	GLASS OVEN B-585	Überführung von Elektroden (120 °C) und Separatoren (60 °C) in die Glove Box
<b>Elektrodenstanzgerät</b>	EL-CELL 14,5 mm	Stanzen der Elektroden
<b>Coin-Cellen</b>	HOHSEN	Zellau
<b>Coin-Cell Presse</b>	HOHSEN CR 2032	Zellbau
<b>Basytec</b>	Basytec GmbH Battery test system BasyTec BJ; 11/2015 S/N CTS.X.1800.01175_200-264 V/50-60 Hz/2200W/ 10 A / SOFTWARE. V.6.0.16.0 /BDE	Elektrochemische Untersuchungen, Zyklisierung und CV
<b>Biologic SA</b>	VMP3 s/n 0159_110-240V/50-60 Hz/ Pmax:600 W SOFTWARE: EC-LAB V11.12	Elektrochemische Untersuchungen, CV, dQ/dV, EIS,
<b>pH-Meter</b>	pH Elektrode Blue Line 14 pH WD PH:0-14/ -5 °C-100 °C/ 3 mol/L KCl	Kontrolle des pH-Werts der Paste
<b>Viskosimeter</b>	Malvern_MAL1064903/ 31-01-2012/ Kinexus	Kontrolle der Viskosität der Paste

## 6.3. Stoffspezifikationen

### 6.3.1. Elektrode

Stoff	Spezifikation	Lieferant
<b>Silicium A</b>	Partikeldurchmesser: 30-50 nm Silicium: > 98% Stock #: 0141JS	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
<b>Silicium B</b>	Partikeldurchmesser: 130 nm Silicium: 99.5% Stock #: 0142KE	Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
<b>Silicium C</b>	Partikeldurchmesser: 180 nm Silicium: 99.5%	Wacker Chemie AG
<b>Graphit</b>	SLGF6	Timcal/ Imerys
<b>Leitadditiv 1 SP 65</b>	SP 65	Timcal/ Imerys
<b>Leitadditiv 2 GM 15</b>	xGnP® Graphene Nanoplatelets: Grade H	XG Science
<b>Binder 1 CMC</b>	NA-CMC – Mw: 700k g/mol	Sigma Adrich
<b>Binder 2 PAA</b>	PAA – Mw: 250k g/mol	Alfa Aesar
<b>Binder 2 PAA</b>	PAA – Mw: 450k g/mol	Sigma Adrich
<b>Binder 2 PAA</b>	PAA – Mw: 1250k g/mol	Sigma Adrich
<b>Binder 3 PAMA</b>	PAMA Mw: 3k g/mol	Sigma Adrich
<b>Lithium-Folie</b>	0,75 mm dick x 19 mm lang 99.9% (Metall)	Alfa Aesar
<b>Separator – Halbzelle</b>	Cellgard 2500 Ø: 18 mm	Cellgard
<b>Separator – Vollzelle</b>	Taijin Ø: 18 mm	Taijin
<b>Kupfer-Folie</b>	10 µm	Schlenk

### 6.3.2. Elektrolyt

Falls nicht anders in der Bildunterschrift oder im Text erwähnt wurde in dieser Arbeit LP 71 mit 10 wt% FEC und 0,5 wt% LiNO<sub>3</sub> als Standard verwendet. LP 71 dessen Zusammensetzung eine 1 M LiPF<sub>6</sub>-Lösung in EC:DEC:DMC 1:1:1 ist, wurde in der Form von BASF bestellt und durch Additive entsprechend ergänzt. Das Mischen der Elektrolyt fand in einer Glovebox statt. Falls nötig wurden die Ansätze über Nacht in einem Schüttelautomaten automatisch gerührt.

### 6.3.3. Analytik

Wie anhand der jeweiligen Einleitung der Untersuchungen auf Partikel-Ebene, Elektroden sowie Grenzflächen-Ebene dargestellt, wurden eine Vielzahl von analytischer Methoden verwendet und deren Ergebnisse miteinander korreliert. Im Folgenden werden die Methoden kurz angerissen und die Parameter der der Geräte dargestellt.

**Mikroskopische Methoden:**

- REM: Selbst gemessen  

Gerät:	Phenom Pro suite V22	Wofür?	Mikroskopische Untersuchung der Elektroden – Oberfläche und Querschnitt.
--------	----------------------	--------	--
- XRD, SEM- und FEM-TEM; (BF, HRTEM, STEM, EDXS)): In Kooperation mit der Uni Bonn  

Gerät:	Philips CM300 FEG <sup>20</sup> UT <sup>21</sup> / 2kx2k CCD-Kamera von Gatan.	Wofür?	Mikroskopische Untersuchung der Partikel und Untersuchung der SiO <sub>2</sub> -Schicht sowie der Beschichtungen.
--------	--	--------	---
- FIB und REM-Querschnitte: In Kooperation mit der Hochschule Aalen  

Gerät:	<b>FIB:</b> Zeiss Crossbeam 540 <b>REM:</b> Oxford/Zeiss LEO Gemini 1525	Wofür?	Mikroskopische Untersuchung der Elektroden – Dreidimensionaler Einblick in die Elektrode.
--------	---	--------	---

**Elektrochemische Methoden:**

- Zyklisierung, C-Ratentest: Selbst gemessen  

Gerät/ Software:	BaSyTec Batteruetest Software V6.0.16.0 CTS.X.15.00.0666/ Baujahr: 09.2011 200-264 V; 50/60 Hz; Pmax: 2200 W; Imax: 10 A	Wofür?	Informationen über Veränderung der Zellinnenwiderstände während des Zellbetriebs und Informationen über Elektrochemische Reaktionen.
------------------	--	--------	--
- CV: Selbst gemessen  

Gerät/ Software:	BIO-LOGIC SA Model: VMP s/n: d 189 Power: 110-240 Vac; 50/60 Hz; Pmax: 600W EC-Lab V 11.12	Wofür?	Informationen über Veränderung der Zellinnenwiderstände während des Zellbetriebs und Informationen über Elektrochemische Reaktionen.
------------------	--	--------	--
- EIS: Selbst gemessen  

Gerät/ Software:	BIO-LOGIC SA Model: VMP s/n: d 189 Power: 110-240 Vac; 50/60 Hz; Pmax: 600W EC-Lab V 11.12	Wofür?	Informationen über Veränderung der Zellinnenwiderstände während des Zellbetriebs.
------------------	--	--------	---

---

<sup>20</sup> FEG: "Field Emission Gun". Bezeichnet die Feldemissionsquelle. Die Elektronen werden aus dem Kathodenmaterial mittels eines hohen elektrischen Feldes herausgelöst und anschließend mit einer Hochspannung/elektrisches Feld von 300 kV beschleunigt.

<sup>21</sup> UT: „UltraTwin-Linse“. Beschreibt die Linse, welche eine sehr kleine sphärische Aberration (Öffnungsfehler) von 0,6 mm besitzt und womit das Mikroskop eine Punktauflösung von 0,16 nm erreicht.



- GLMP: Selbst gemessen  

Gerät/ Software:	BIO-LOGIC SA	Wofür?	Informationen über
	Model: VMP s/n: d 189		Elektrochemische Reaktionen.
	Power: 110-240 Vac; 50/60 Hz;		
	Pmax: 600W		
	EC-Lab V 11.12		
- dq/dV: Selbst gemessen  

Gerät/ Software:	BIO-LOGIC SA	Wofür?	Informationen über
	Model: VMP s/n: d 189		Elektrochemische Reaktionen.
	Power: 110-240 Vac; 50/60 Hz;		
	Pmax: 600W		
	EC-Lab V 11.12		

**Spektroskopische Methoden:**

- EDX: Selbst gemessen und in Kooperation mit der Uni Bonn  

Gerät	Philips CM300 FEG UT/ 2kx2k CCD-Kamera von Gatan.	Wofür?	Verifikation der Material- veredlung bzw. der Beschichtung der Siliciumpartikel.
-------	--	--------	---
- EELS: In Kooperation mit der Uni Bonn  

Gerät:	Philips CM300 FEG UT/ 2kx2k CCD-Kamera von Gatan / Elektronenenergiefilter GIF <sup>22</sup> der Firma Gatan	Wofür?	Verifikation der Material- veredlung bzw. der Beschichtung der Siliciumpartikel.
--------	---	--------	---
- XPS: In Kooperation mit dem MEET  

Gerät:	Kratos Ultra DLD/ X-Ray source: Al K $\alpha$ (monochromatic)/ Pass-Energie: 160 eV (Survey spectra) und 20 eV (Core spectra)/ Emissionsstrom: 10 mA, Anode HT: 12 kV (120 W)/	Wofür?	Spektroskopische Untersuchung der Oberflächenchemie sowie der Schichtdickenbestimmung.
--------	---	--------	--

**Mechanische Methoden:**

- Haftmessung: In Kooperation mit der TU Braunschweig – (IPAT)  

Gerät:	Z020,ZwickGmbH & Co. KG	Wofür?	Mechanische Bestimmung von
	Methode ist beschrieben in: [159]		Adhäsion und Kohäsion der Elektroden.
- Dilatometrie: In Kooperation mit dem MEET  

Gerät/	Electrochemical dilatometer ECD-3	Wofür?	<i>In-situ</i> Messung der
Software:	von El-Cell®/ Biologic: ADXJ4R6B		Elektroden dicke

---

<sup>22</sup> Gatan Imaging Filter.

## 6.4. Prüfpläne

Im Allgemeinen wurden die Coin-Zellen zwischen Zellbau und Formierung sechs Stunden während einer OCV-Phase belassen, um die Benetzung von Separator und der Elektroden zu gewährleisten.

### A 4.1.1 Einfluss von Partikelgröße und Siliciumdioxidschicht

#### Formierung und Zyklisierung:

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 15: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.1.1.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 1500	DC: CCCV	C/10	Umin   I	Wacker
	2..Zyklen: 25-900	C: CC	C/20 C/10	Umin	(333nm): 2,08 Nanoarmor
Zyklisierung	25-900	DC: CCCV	1C	Umin   I	(50nm): 2,10
		C: CC	C/20 1C	Umin	Nanoarmor (70nm): 1,26

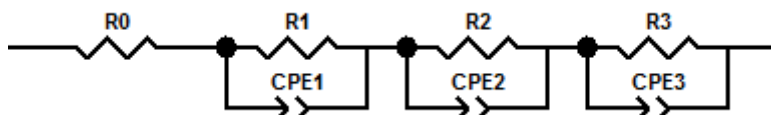
#### Impedanzmessung:

Tabelle 16: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.1.1.

Schritt	Frequenzbereich [MHz] und [mHz]	Art der Messung	Amplitude [mA]	Nd _ Na	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Über 15 Zyklen	1-100	GEIS	0,125	15_5	2	Wacker (333nm): 2,08
Über 15 Zyklen	1-100	GEIS	0,125	15_5	2	Nanoarmor (50nm): 2,10

- Auswertungstool und Ersatzschaltbild:

Für die Auswertung der Impedanzmessungen wurde Zview® verwendet und während der Zyklisierung folgendes Ersatzschaltbild zum Fitten herangezogen.



### A 4.2.2. Binderoptimierung – Eine *in-situ*-Netzwerk Generierung

#### Cyclovoltammetrie CV:

Tabelle 17: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.2.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Scan-Rate	C-Rate	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 1500 2..Zyklen: 25-900		C/10	2	CMC CMC+PAA CMC+PAA +PAMA

#### Formierung und Zyklisierung sowie C-Raten-Test und dilatometrische Messung:

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert. Die dilatometrische Messung wurde unter denselben Bedingungen wie die Zyklisierung durchgeführt. Als Elektrolyt wurde allerdings der LP 71 und nicht der sonst verwendete Standard genutzt.

Tabelle 18: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode

Schritt	Spannungsfenster r [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung g	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 1500 2..Zyklen: 25-900	DC: CCCV C: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	CMC CMC+PAA CMC+PAA +PAMA
Zyklisierung	25-900	DC: CCCV C: CC	1C   C/20 1C	Umin   I Umax	
C-Ratenrest	25-900	DC: CCCV C: CC	1C/2C/3C/C/1 0 1C/2C/3C/C/1 0	Umin   I Umax	

### A 4.2.3 Einfluss der Wahl des Spannungsbereichs und vom Siliciumgehalt auf die Zyklenstabilität

#### Cyclovoltammetrie CV:

Tabelle 19: Übersicht der Parameter des CV-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Scan-Rate	C-Rate	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: 5 – 1500		C/20	2	NanoArmor 2,7

**Dilatometrie:**

Tabelle 20: Übersicht der Parameter des Dilatometrie-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	C-Rate	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: 5 – 1500	C/20	0	Wacker

**Formierung und Zyklisierung:**

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 21: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: X – Y	DC: CCCV	C/10   C/20	Umin   I	NanoArmor
(4,5 Zyklen)	2..Zyklen: X – Y	C: CC	C/10	Umax	
Zyklisierung	X – Y	DC: CCCV	C/3	Umin   I	
		C: CC	C/20	UmAX	
			C/3		

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: 5 – 900	DC: CCCV	C/10   C/20	Umin   I	NanoArmor
(4,5 Zyklen)	2..Zyklen: 25 – 900	C: CC	C/10	Umax	0%:2,1
					5%:2,3
Zyklisierung	25 – 900	DC: CCCV	C/3	Umin   I	10%:2,3
		C: CC	C/20	UmAX	15%:2,3
			C/3		20%:2,5

**A 4.2.4. Einfluss von Beladung und C-Rate****Formierung und Zyklisierung:**

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 22: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.4.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium		Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: X - Y	DC: CCCV	C/10   C/20	Umin	I	<b>NanoArmor</b> Dünn:1,5 Mittel:2,7 Dick:4,0
	2..Zyklen: X - Y	C: CC	C/10	Umax		
Zyklisierung	X -Y	DC: CCCV	C/3	Umin	I	Dick:4,0
		C: CC	C/20 C/3	UmAX		
Zyklisierung	X -Y	DC: CCCV	1C	Umin	I	Dick:4,0
		C: CC	C/20 1C	UmAX		

### A 4.2.5. Einfluss von Leitruß und Verdichtung

#### Formierung und Zyklisierung:

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 23: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.2.5.

Schritt	Spannungs- fenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruch- kriterium		Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: X - Y	DC: CCCV	C/10   C/20	Umin	I	<b>NanoArmor</b> SP 65:2,59 GM15:2,48
	2..Zyklen: X - Y	C: CC	C/10	Umax		
Zyklisierung	X -Y	DC: CCCV	C/3   1C   3C   1C   C/3	Umin	I	SP65_kalan.:1,64 Vgl SP65:2,01
		C: CC	C/3   1C   3C   1C   C/3	Umax		

### A 4.3.1. und 4.3.2. SEI-formende Additive – Eine *in situ* SEI-Untersuchung und Benetzung ausgewählter Additive

#### Formierung und Zyklisierung:

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 24: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.1.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 900 2..Zyklen: 25 – 900	DC: CCCV C: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	NanoArmor 1,5
Zyklisierung	25-900	DC: CCCV C: CC	C/3   C/20 C/3	Umin   I Umax	

### A 4.3.3. Präformierung – Eine *ex situ* SEI-Untersuchung

#### Dilatometrie:

Tabelle 25: Übersicht der Parameter des Dilatometrie-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	C-Rate	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: 5 – 1500	C/20	0	Wacker 1,7

#### Cyclovoltammetrie CV:

Tabelle 26: Übersicht der Parameter des CV-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Scan-Rate	C-Rate	Wiederholungen	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung	1. Zyklus: 5 – 1500		C/20	2	NanoArmor 1,5

#### Impedanzmessung:

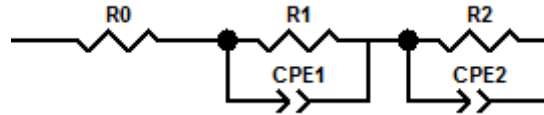
Die Messung wurde in der MB-Plattform – kombiniert mit einer CCCV Lithiierung – so programmiert, dass die EIS-Messung während der CV-Phase der jeweiligen konstanten Spannung in gewissen zeitlichen Abständen aufgenommen wurde.

Tabelle 27: Übersicht der Parameter des EIS-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3.

Schritt	Frequenzbereich [MHz] und [mHz]	Art der Messung	Amplitude [mA]	Nd _ Na	Drift Korrektur	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Über 14 h	1-100	GEIS	0,120	15_5	Ja	NanoArmor 1,5

- Auswertungstool und Ersatzschaltbild:

Für die Auswertung der Impedanzmessungen wurde Zview® verwendet und während der Zyklisierung folgendes Ersatzschaltbild zum Fitten herangezogen.

**Formierung und Zyklisierung:**

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 28: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.3.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 900 2..Zyklen: 25 – 900	DC: CCCV C: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	<b>NanoArmor</b> Dünn:1,5
Zyklisierung	25-900	DC: CCCV C: CC	C/3   C/20 C/3	Umin   I UmAX	
Formierung (4,5 Zyklen)	2500 – 4200	C: CCCV DC: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	<b>NanoArmor</b> Dünn:1,5
Zyklisierung	2500 – 4200	C: CCCV DC: CC	C/3   C/20 C/3	Umin   I Umax	Mittel:2,7 Dick:4,0 <b>NMC622</b> Mittel: 2,0

**A 4.3.4. Oberflächenbeschichtung – Partikel vs. Elektrode****Formierung und Zyklisierung:**

Allgemein sind zwischen der Lithiierung der Anode in Halbzellen (Discharge: DC) und der Delithiierung (Charge: C) 10 minütige Pausen programmiert.

Tabelle 29: Übersicht der Parameter des Zyklisier-Prüfprotokolls und Angaben zur verwendeten Elektrode für 4.3.4.

Schritt	Spannungsfenster [mV vs. Li/Li <sup>+</sup> ]	Art der Zyklisierung	C-Rate	Abbruchkriterium	Elektrode [mAh/cm <sup>2</sup> _C/3]
Formierung (4,5 Zyklen)	1. Zyklus: 5 – 900 2..Zyklen: 25 – 900	DC: CCCV C: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	<b>NanoArmor</b> Dünn:1,5 Dick: 4,0
Zyklisierung	25-900	DC: CCCV C: CC	C/3   C/20 C/3	Umin   I UmAX	
Formierung (4,5 Zyklen)	2500 – 4200	C: CCCV DC: CC	C/10   C/20 C/10	Umin   I Umax	<b>NanoArmor</b> Dünn:1,5
Zyklisierung	2500 – 4200	C: CCCV DC: CC	C/3   C/20 C/3	Umin   I Umax	<b>NMC622</b> Mittel: 2,0 N/P-ratio: 0,8



## 6.5. Auszug aus dem Review Reprinted from [154], Copyright (2019) with permission from Elsevier.

Effects of ALD coatings on various Si anodes (All the experiments performed in half cells using Li metal)

Coatings	Si structure	Si percentage and active material loading	ALD parameter	Deposition	Electrolytes
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si micro-column	–	250 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 2, 4 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DMC
	Si thin film	–	TMA + H <sub>2</sub> O, 5 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DC
	Si thin film	–	TMA + H <sub>2</sub> O, 0.22, 0.55, 1.1, 2.2, 4.4 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DMC
	Si/C nanofibers	15%, 2–3 mg cm <sup>–2</sup>	120 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 2, 4, 6, 8, 10 nm	On particles	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC/DMC
	SiNPs on graphene	–	80 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 1 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DC
	Si/graphene foam	70%, 0.35–0.385 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 10 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DC
	NiSi <sub>x</sub> @a-Si NWs	0.6 mg cm <sup>–2</sup>	260 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 9 nm	On binder free electrodes	1.15 M LiPF <sub>6</sub> in 3:7 EC/DEC
	Si-Cu-Ti trilayer film	–	250 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 2, 4, 8 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DMC
	Si/CNT/GO mixture film	53%, 1.33 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 0.5, 1, 2 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC with or without 2% VC
	Si micropits and micropillars	–	200 °C, TMA + H <sub>2</sub> O 1.5, 3, 6 nm	On particles	1.2 M LiPF <sub>6</sub> in G2 with or without 2% FEC, pure FEC with 10 wt. % LiPF <sub>6</sub>
	SiNTs	100%, 0.11 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TMA + O <sub>2</sub> , 3 nm inner or outer or 1.5/1.5 nm both sides	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC/DMC
	Nano-textured Si film	–	250 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 5 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DMC
	Si micropillars	–	125 °C, TMA + H <sub>2</sub> O, 0.75 nm	On particles	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
	SiNWs	100%, 0.15 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TTIP + O <sub>2</sub> , 5,10,15,nm	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
	SiNWs	100%, 0.15 mg cm <sup>–2</sup>	300 °C, TTIP + O <sub>2</sub> , 5,10,15,nm	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
TiO <sub>2</sub>	SiNWs	100%, 0.15 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TTIP + O <sub>2</sub> , 600 °C anneal, 5,10,15 nm	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
	SiNTs	100%, 0.15 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TTIP + O <sub>2</sub> , 3 nm inner or outer or 1.5/1.5 nm both sides	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
ZnO	SiNPs	70%	150 °C, TTIP + H <sub>2</sub> O, 2–5 nm	On particles	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
	Si micropillars	–	110 °C, TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O, 0.43 nm	On particles	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
TiN	SiNPs	80%, 1.12 mg cm <sup>–2</sup>	90 °C, DEZ + H <sub>2</sub> O, 3 nm	On electrodes	NA
TiN	SiNTs	100%, 0.11 mg cm <sup>–2</sup>	200 °C, TiCl <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> , 3 nm inner or outer and 1.5/1.5 nm both sides	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
	SiNWs	100%, 0.32 in each electrode	120 °C, TiCl <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> , 1, 5, 15 nm	On binder free electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1:1 EC/DEC/DMC
HfO <sub>2</sub>	Si thin film	–	300 °C, TDMAH + H <sub>2</sub> O, 0.63, 1.25, 2.51 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC
AlGL	SiNPs	60%, 0.124–0.155 mg cm <sup>–2</sup>	140 °C, TMA + glycerol, ~5 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC
AlHQ	SiNPs	60%, 0.3–0.48 mg cm <sup>–2</sup>	150 °C, TMA + Hydroquinone, 3 nm	On electrodes	1 M LiPF <sub>6</sub> in 1:1 EC/DEC

Note: PC: propylene carbonate; DEC: diethyl carbonate; VC: vinylene carbonate; FEC: fluoroethylene carbonate.

The electrochemical performance of various Si anodes due to ALD and MLD coatings.

Coatings	Voltage Window	Thickness (nm)	Specific Capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	CE (%)	Capacity Retention (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on carbon-containing Si	0.01-1.5 V	0	339 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	98.4 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	36.1 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )
		2	379 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	–	39.8 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )
		4	474 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	–	47.4 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )
		6	685 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	–	66.5 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )
		8	827 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	99.9 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	82.3 (100th cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )
		10	<200 (1st cycle, 0.05 A g <sup>-1</sup> )	–	–
	0.01-1 V	0	587 (400th cycle, 0.4 A g <sup>-1</sup> )	65.3 (1st cycle, 0.1 A g <sup>-1</sup> )	90 (500th cycle, 0.4 A g <sup>-1</sup> )
		1	701 (400th cycle, 0.4 A g <sup>-1</sup> )	70.8 (1st cycle, 0.1 A g <sup>-1</sup> )	–
	0.01-1.5 V	0	875 (50th cycle, 0.5 A g <sup>-1</sup> )	–	36 (20th cycle, 0.5 A g <sup>-1</sup> )
		10	1125 (50th cycle, 0.5 A g <sup>-1</sup> )	–	45 (20th cycle, 0.5 A g <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> on thin film	0.05-1.2 V	0	400 (50th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )	–	55 (50th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )
		0.5	–	unstable	35 (50th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )
		1	–	~98 (after 2nd cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )	82 (50th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )
		2	630 (200th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )	~98 (after 2nd cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )	89 (50th cycle, 0.2 A g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> on SiNWs	0.01-2 V	0	1065 (100th cycle, 0.1 C)	95 (40th-80th cycle, 0.1 C)	30 (100th cycle, 0.1 C)
		10 (200 A)	1112 (100th cycle, 0.1 C)	–	40 (100th cycle, 0.1 C)
		10 (300)	1275 (100th cycle, 0.1 C)	–	44 (100th cycle, 0.1 C)
		10 (200)	1600 (100th cycle, 0.1 C)	98-99.5 (40th-80th cycle, 0.1 C)	58 (100th cycle, 0.1 C)
TiO <sub>2</sub> on SiNTs	0.01-2 V	0	1287 (200th cycle, 0.2 C)	97-98 (200th cycle, 0.2 C)	40 (200th cycle, 0.2 C)
		3 nm outer	1936 (100th cycle, 0.2 C)	99.6 (100th cycle, 0.2 C)	66 (100th cycle, 0.2 C)
		1.5 nm both inner and outer	1700 (200th cycle, 0.2 C)	~100 (200th cycle, 0.2 C)	60 (200th cycle, 0.2 C)
TiO <sub>2</sub> on SiNPs	0-3 V	0	1287 (200th cycle, 0.2 C)	99.4 (50th cycle, 0.1 C)	9.5 (50th cycle, 0.1 C)
		3	1936 (100th cycle, 0.2 C)	98.0 (50th cycle, 0.1 C)	44.1 (50th cycle, 0.1 C)
		4	0	0	0
		5	0	0	0
ZnO on SiNPs	0.01-1 V	0	1000 (140th cycle, 0.2 C)	–	–
		3	1700 (160th cycle, 0.2 C)	>90%(after 1st cycle)	–
TiN on SiNWs	0.01-2 V	0	1065 (100th cycle, 0.1 C)	95 (50th cycle, 0.1 C)	29.8 (100th cycle, 0.1 C)
		1	1009 (100th cycle, 0.1 C)	–	29.7 (100th cycle, 0.1 C)
		5	1566 (100th cycle, 0.1 C)	98 (50th cycle, 0.1 C)	53.7 (100th cycle, 0.1 C)
		15	648 (100th cycle, 0.1 C)	–	26.3 (100th cycle, 0.1 C)
HfO <sub>2</sub> on Si thin film	0.05-1.2 V	0	1332 (100th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )	<99 (20th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )	45.9 (100th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )
		2.5	2020 (100th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )	>99 (20th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )	70.1 (100th cycle, 1.2 A g <sup>-1</sup> )
AlGL on SiNPs	0.05-1 V	0	0 (30th cycle, 0.1 C)	0 (30th cycle, 0.1 C)	–
		~5	900 (150th cycle, 0.1 C)	99% (150th cycle, 0.1 C)	–
AlHQ on SiNPs	0.05-1 V	~3.75	1000 (200th cycle, 0.1 C)	99% (200th cycle, 0.1 C)	–
		~3 (heat)	1500 (200th cycle, 0.1 C)	–	–

Note: All the experiments performed using Li metal as the counter electrodes.

# 7. Quellenverzeichnis

- [1] Dr. A. Merkel, Hamburg; „Schwerpunkte des G20 Gipfels 2017“, Berlin, **01.12.2016**.  
<http://www.g20.utoronto.ca/2017/2016-g20-praesidentschaftspapier-de.pdf>
- [2] R. Berger, *Energiewende: Kosten für Speichertechnologien sinken bis 2030 deutlich - neue Geschäftsmodelle entstehen*, in Tagesspiegel, **14.06.2017**.  
<http://www.tagesspiegel.de/advertorials/ots/roland-berger-energiewende-kosten-fuerspeichertechnologien-sinken-bis-2030-deutlich-neue-geschaeftsmodelle-entstehen/19932096.html>  
München, **2017**.
- [3] Die Bundesregierung, *Förderung von E-Mobilität - Käufer können Prämie beantragen*, **01.07.2016**.  
<https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2016/07/2016-07-01-elektromobilitaet-kaufpraemie-startet-ab-2-juli.html>
- [4] M. Rasch, H. Schmidt, *Die Kampagne gegen den Diesel ist heftig*, in: Nzz, **21.7.2017**. / VW-Konzern-Chef Müller: Elektromobilität muss „raus aus der Nische“, in Autoindustrie/ Ecomento, **26.07.2017**.  
<https://www.nzz.ch/wirtschaft/interview-mit-vw-konzern-chef-matthias-mueller-die-kampagne-gegen-den-diesel-ist-heftig-ld.1307129>  
<https://ecomento.de/2017/07/26/vw-konzern-chef-mueller-elektromobilitaet-muss-raus-aus-der-nische/>
- [5] M. Müller, ehemaliger Vorstandsvorsitzender der VW AG, *VW-Chef Müller: Elektroauto-Kaufpreis nicht das Hauptproblem.*, in: Autoindustrie/ Ecomento, **18.07.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/07/18/vw-chef-mueller-elektroauto-kaufpreis-nicht-das-hauptproblem/>
- [6] C. Pillot, *Avicenne Energy. Information for Growth*, **2017**.
- [7] *Elektro-Roller Sharing Emmy jetzt auch in München*, in: Elektroroller/ Ecomento, **25.08.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/08/25/elektro-roller-sharing-emmy-jetzt-auch-in-muenchen/>
- [8] *Elektro-Roller-Sharing Eddy startet in Düsseldorf*, in: Elektroroller/ Ecomento, **25.08.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/08/25/elektro-roller-sharing-eddy-startet-in-duesseldorf/>
- [9] A. Seidl, LMP1-Team- und Technikchef, *Formel E: Auch Porsche bald mit an Bord?*, in: Formel E News, Motorsport/ Ecomento, **21.07.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/07/21/formel-e-auch-porsche-bald-mit-an-bord/>
- [10] M. Freitag, *BMW droht Vorsprung in der E-Welt zu verspielen*, in: Deutscher Elektroauto-pionier/Manager-Magazin, **03.07.2017**.  
<http://www.manager-magazin.de/magazin/artikel/bmw-konkurrenten-ziehen-mit-elektroautos-vorbei-a-1155023.html>
- [11] O. Blume, Vorstandsvorsitzender, der Porsche AG, *Elektroauto-Sportler Mission E „voll im Zeitplan“*, *weitere Stromer geplant*, in: In der Planung/ Ecomento, **24.04.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/04/24/porsche-chef-elektroauto-mission-e-voll-im-zeitplan-weitere-elektrofahrzeuge-geplant/>
- [12] M. Müller, ehemaliger Vorstandsvorsitzender der VW AG, *Volkswagen: Investitionen in alternative Antriebe werden verdreifacht*, in: Autoindustrie/ Ecomento, **11.05.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/05/11/volkswagen-investitionen-in-alternative-antriebe-werden-verdreifacht/>
- [13] Verband der Automobilindustrie, *Diesel-Gipfel: Autoverband VDA sieht „keinerlei Anlass für*

- Nachjustierungen“, in: Autoindustrie, Umwelt/Ecomento, **24.08.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/08/24/diesel-gipfel-autoverband-vda-sieht-keinerlei-anlass-fuer-nachjustierungen/>
- [14] K. Lane, Leiter des BASF-Unternehmensbereichs Catalysts, S.Batekhin, Leiter Vertrieb, Handel und Logistik bei Nornickel, *BASF investiert 400 Millionen Euro in Produktionsanlagen für Batteriematerialien*. basf, in: Autoindustrie/Ecomento, **29.06.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/06/29/basf-investiert-400-millionen-euro-in-produktionsanlagen-fuer-batteriematerialien-nornickel/>
- [15] H. Samuelsson, Präsident und CEO von Volvo Cars, *Volvos erstes Elektroauto wird in China produziert*, in: Autoindustrie/Ecomento, **24.04.2017**.  
<https://ecomento.de/2017/04/24/volvos-erstes-elektroauto-wird-in-china-produziert/>
- [16] S. Uchida, M. Mihashi, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Journal of Power Sources*, **2015**, 273, 118-122.
- [17] J.-S. Bridel et al., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 1229-1241.
- [18] J. Choi, K. Kim, J. Jeong, K.Y. Cho, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 14851-14858.
- [19] D. Lin, Z. Lu, P.-C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2371-2376.
- [20] M. T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4966-4985.
- [21] C. Paireau, S. Jouanneau, M.-R. Ammar, P. Simon, *Electrochimica Acta*, **2015**, 174, 361-368.
- [22] C. Daniel, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [23] M. Gu, Y. He, J. Zheng, C. Wang, *Nano Energy*, **2015**, 17, 366-383.
- [24] M. Winter, J.O. Besenhard†, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. **2011**.
- [25] H. Li, et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, 162, 2509-2528.
- [26] M. N. Obrovac, et al., *Chem. Rev.* **2014**, 114, 11444.
- [27] A.L. Michan, M. Leskes, C.P. Grey, *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 385-398.
- [28] Z.-J. Han, N. Yabuuchi, K. Shimomura, M. Murase, H. Yui, S. Komaba, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9014-9020.
- [29] S. Zhang, M. He, C.-C. Su, Z. Zhang, *Chemical Engineering*, **2016**, 13, 24-35.
- [30] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, 547-549.
- [31] X. Meng, *J. Mater. Chem.*, **2017**, 5, 18326-18378.
- [32] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, **2005**, Wiley-VCH: Weinheim, Germany.
- [33] C. Hwang, Y.-G. Cho, N.-R. Kang, Y. Ko, U. Lee, D. Ahn, J.-Y. Kim, Y.-J. Kim, H.-K. Song, *Journal of Power Sources*, **2015**, 298, 8-13.
- [34] A. Hérold., *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1955**.
- [35] A. Schmitz, *Doctoral Thesis*, **2011**.
- [36] B.L. Lucht, et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, 162, 2325-2330.
- [37] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS nano*, **2012**, 6, 1522-1531.
- [38] F. Ozanam, M. Rosso, *Materials Science and Engineering*, **2016**, 213, 2-11.
- [39] C.C. Nguyen, S.-W. Song, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 3026-3033.
- [40] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, **2012**, 7, 414-429.
- [41] V. L. Chevrier, L. Liu, D.B. Le, J. L. B. Molla, K. Reimer, *Journal of The Electrochemical Society*, **2014**, 161, 783-791.
- [42] M.T. McDowell, I. Ryu, S.W. Lee, C. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, *Advanced materials*, **2013**, 25, 4966-4985.
- [43] S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, Y. Cui, *Nano letters*, **2011**, 11, 3034-3039.
- [44] M. Gu, Z.Wang, J.G.Connell, D.E.Perea, L.J.Lauhon, F.Gao, C. Wang, *ACS Nano*, **2013**, 6303-6309.
- [45] M. N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 154, 103-108.
- [46] M.T. McDowell, S.W. Lee, J.T. Harris, B.A. Korgel, C.-M. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, *Nano Lett.*, **2013**, 13, 758-764.

- [47] J.W. Wang, Y.He, F. Fan, X.H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C.T. Harris, H. Li, J.Y. Huang, S.X. Mao, *Nano letters*, **2013**, 13, 709-715.
- [48] V.A. Sethuraman, V. Srinivasan, A.F. Bower, P.R. Guduru, *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, 157, 1253-1261.
- [49] B.W. Sheldon, S.K. Soni, X. Xiao, Y. Qi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2012**, 15, 9-11.
- [50] A.F. Bower, P.R. Guduru, V.A. Sethuraman, *J. Mech. Phys. Solids*, **2011**, 59, 804-828.
- [51] K. Zhao, M. Pharr, Q. Wan, W. L. Wang, E. Kaxiras, J. J. Vlassak, Z. Suo, *Journal of The Electrochemical Society*, **2012**, 159, 238-243.
- [52] A.M. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 326-332.
- [53] H. Takezawa, S. Itob, H. Yoshizawa, T. Abe, *Electrochimica Acta*, **2017**, 229, 438-444.
- [54] W. Yuan, M. Wu, H. Zhao, X. Song, G- Liu, *Journal of Power Sources* **2015**, 282, 223-227.
- [55] D. Mazouzi, Z. Karkar, C. Reale Hernandez, P. Jimenez Manero, D. Guyomard, *Journal of Power Sources*, **2015**, 533-549.
- [56] X.-W. Zhang, P.K. Patil, C. Wang, A. Appleby, F. Little, D.L. Cocke, *Journal of Power Sources*, **2004**, 125, 206-213.
- [57] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 9239-9249.
- [58] L. Baggetto, D. Danilov, P.H.L. Notten, *Advanced materials*, **2011**, 23, 1563-1566.
- [59] H.J. Kim, S. Choi, S.J. Lee, M. W. Seo, J.G. Lee, E. Deniz, Y.J. Lee, E.K. Kim, J.W. Choi, *Nano letters* **2016**, 16, 282-288.
- [60] J. Zhao, Z. Lu, H. Wang, W. Liu, H.-W. Lee, K. Yan, D. Zhuo, *J. An. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 8372-8375.
- [61] Dölle Janis, *Doctoral Thesis*, **2014**.
- [62] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M.T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao, Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, **2014**, 9, 187-192.
- [63] J. Song, M. Zhou, R. Yi , Terrence Xu, M.L. Gordin, D.Tang, *Adv.Funct. Mater.*, **2014**, 24, 5904-5910.
- [64] Y.H. Jouybari, F. Berkemeier, *Electrochimica Acta*, **2016**, 217, 171-180.
- [65] Y.Q. Zhang, X.H. Xia, X.L. Wang, Y.J. Mai, S.J. Shi, Y.Y.Tang, C.G. Gu, *Journal of Power Sources* **2012**, 213, 106-111.
- [66] J.-H. Min, Y.-S. Bae, J.-Y. Kim, S.-S. Kim, S.-W. Song, *Chem. Soc.* **2013**, 34, 1296-1299.
- [67] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roue, D. Guyomard, *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9, 2801-2806.
- [68] C. Wang, H. Wu, Z. Chen, M.T. McDowell, Y. Cui, Z. Bao, *Nature Chemistry*, **2013**, 5, 1042-1048.
- [69] Z. Chen, L. Christensen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, 1073-1078.
- [70] J. Li, R.B. Lewis, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, 10, 17-20.
- [71] Y. Zhao, X. Sun, *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3, 899-914.
- [72] T. Yim, S.J. Choi, Yong Nam Jo, T.-H. Kim, K.J. Kim, G. Jeong, Y.-J. Kim, *Electrochimica Acta*, **2014**, 136, 112-120.
- [73] W.-R. Liu, M.-H. Yang, H.-C. Wu, S.M. Chiao, N.-L. Wu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, 8, 100-103.
- [74] N. Ding, J. Xu, Y. Yao, G. Wegner, I. Lieberwirth, C. Chen, *Journal of Power Sources*, **2009**, 192, 644-651.
- [75] W. Ren et al., *Journal of Power Sources*, **2005**, 140, 139-144.
- [76] B.P.N.Nguyen, B.P. Nhan, N.A. Kumar, J. Gaubicher, F. Duclairoir, T. Brousse, O. Crosnier, L. Dubois, G. Bidan, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Energy Mater.*, **2013**, 3, 1351-1357.
- [77] B.P.N. Nguyen, S. Chazelle, M. Cerbelaud, W. Porcher, B. Lestriez a,c\*, *Journal of Power Sources*, **2014**, 262, 112-122.
- [78] B. Lestriez, S. Desaeve, J. Danet, P. Moreau, D. Plée, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, 76-80.
- [79] Y. Fan, Q. Zhang, Q. Xiao, X. Wang, K. Huang, *Carbon*, **2013**, 59, 264-269.
- [80] R. Yi, J. Zai, F.D. Mikhail, L. Gordin, D. Wang, *Nano Energy*, **2014**, 6, 211-218.

- [81] A. Anani, *Journal of Power Sources*, **1992**, 38, 363-372.
- [82] L.Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A.A. Abdo, L. Christensen, K.W. Eberman, L.J. Krause, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, 150, 149-156.
- [83] K.-F. Chiu, K.M. Lin, H.C. Lin, C.H. Hsu, C.C. Chen, D.T. Shie, *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155, 623-627.
- [84] J.-B. Kim, H.-Y. Lee, K.-S. Lee, S.-H. Lim, S.-M. Lee, *Electrochemistry Communications*, **2003**, 5, 544-548.
- [85] X. Yang, Z. Wen, X. Xu, Z. Gu, S. Huang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2007**, 10, 52-55.
- [86] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, 6, 194-197.
- [87] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K.T. Lee, N.-S. Choi, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 8762-8897.
- [88] J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, 156-161.
- [89] Y.-M. Lin, K.C. Klavetter, P.R. Abel, N.C. Davy, J.L. Snider, A. Hellera, C. Buddie Mullins, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7268-7270.
- [90] S. Dalavi, P. Guduru, B.L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159, 642-646.
- [91] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, **2012**, 28, 965-976.
- [92] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, *Journal of Power Sources*, **2007**, 174, 538-543.
- [93] N.-S. Choi, Y. Lee, S.-S. Kim, S.-C. Shin, Y.-M. Kang, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 2368-2371.
- [94] N.-S. Choi, *Journal of Power Sources*, **2006**, 161, 1254-1259.
- [95] F. Shi, P.N. Ross, G.A. Somorjai, K. Komvopoulos, *J. Phys. Chem.*, **2017**, 121, 14476-14483.
- [96] S. Urbonaitė, I. Baglien, D. Ensling, K. Edström, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 5370-5373.
- [97] X. Xiao et al., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 3911-3915.
- [98] U.S. Vogl, P.K. Das, A.Z. Weber, M. Winter, R. Kostecki, S.F. Lux, *Langmuir*, **2014**, 30, 10299-10307.
- [99] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science*, **2011**, 75.
- [100] J.S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.M. Tarascon, D. Larcher, *Chem. Mat.*, **2010**, 22, 1229-1241.
- [101] N.S. Hochgatterer, M.R. Schweiger, S. Koller, P.R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *J. Electrochem. Solid State Lett.*, **2008**, 11, 76-80.
- [102] J.H. Lee, U. Paik, V.A. Hackley, Y.M. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152, 1763-1769.
- [103] D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Gauthier, M. Cerbelaud, J. Gaubicher, N. Dupr, P. Moreau, D. Guyomard, L. Rou, B. Lestriez, *J. Power Sources*, **2012**, 220, 180-184.
- [104] S. Aoki, Z.-J. Han, K. Yamagiwa, N. Yabuuchi, M. Murase, K. Okamoto, T. Kiyosu, M. Satoh, S. Komaba, *Journal of The Electrochemical Society*, **2015**, 162, 2245-2249.
- [105] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2009**, 12, 215-218.
- [106] M. Cerbelaud, B. Lestriez, D. Guyomard, A. Videcoq, R. Ferrando, *Langmuir*, **2012**, 28, 10713-10724.
- [107] D. Munao, J.W.M. van Erven, M. Valvo, E. Garcia-Tamayo, E.M. Kelder, *Journal of Power Sources*, **2011**, 6695-6702.
- [108] A.G. Zakharov, A.N. Prusov, *Fibre Chem.*, **2006**, 325-336.
- [109] H. Miyamoto, M. Umemura, T. Aoyagi, C. Yamane, K. Ueda, K. Takahashi, *Carbohydr. Res.*, **2009**, 344, 1085-1094.
- [110] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, *The Journal of Physical Chemistry*, **2013**, 26, 13403-13412.
- [111] B. Philippe, R. Dedryvere, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chemistry of Materials*, **2013**, 25, 394-404.
- [112] A. Tokranov, B. W. Sheldon, C. Li, S. Minne, X. Xiao, *Acs Applied Materials & Interfaces*, **2014**, 6, 6672-6686.
- [113] J. Zheng, H. Zheng, R. Wang, L. Ben, W. Lu, L. Chen, L. Chen, H. Li, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2014**, 16, 13229-13238.
- [114] E. Radvanyi, K. Van Havenbergh, W. Porcher, S. Jouanneau, J.-S. Bridel, S. Put, S. Franger, *Electrochimica Acta*, **2014**, 137, 751-757.
- [115] B.N. Wilkes, Z.L. Brown, L.J. Krause, M. Triemert, M.N. Obrovaca, *Journal of The Electrochemical Society*, **2016**, 163, 364-372.
- [116] J.-S. Bridel, T. Aza, S. M. Morcrette, J.-M. Tarascon, D. Larcher, *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, 158, 750-759.

- [117] K.W. Kim, H. Park, J.G. Lee, J. Kim, Y.-U. Kim, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *Electrochimica Acta*, **2013**, 103, 226-230.
- [118] S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z.-J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama, T. Miura, *J. Phys. Chem.*, **2012**, 116, 1380-1389.
- [119] A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagac, P. Hovington, A. Vijn, K. Zaghib, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 5667-5673.
- [120] Q. Yuan, F. Zhao, Y. Zhao, Z. Liang, D. Yan, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2014**, 18, 2167-2174.
- [121] S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, K. Konno, *J. Phys. Chem.*, **2011**, 115, 13487-13495.
- [122] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, *Journal of The Electrochemical Society*, **2002**, 149, 1598-1603.
- [123] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, *Journal of The Electrochemical Society*, **2014**, 161, 1933-1938.
- [124] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2004**, 7, 306-309.
- [125] C.C. Nguyen, T. Yoon, D.M. Seo, P. Guduru, B.L. Lucht, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 12211-12220.
- [126] J.S. Kim, W. Choi, K.Y. Cho, D. Byun, J.C. Lim, *Journal of Power Sources*, **2013**, 244, 521-526.
- [127] C.K. Chan, R. Ruffo, S.S. Hong, Y. Cui, *Journal of Power Sources*, **2009**, 189, 1132-1140.
- [128] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, *Carbon*, **2016**, 105, 52-76.
- [129] D. Aurbach, *Solid State Ionics* **2002**, 148, 405-416.
- [130] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouch, *Journal of Power Sources*, **2004**, 147, 269-281.
- [131] S.-P. Kim, A.C.T.V. Duin, V.B. Shenoy, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 8590-8597.
- [132] P. Verma, P. Maire, P. Novak, *Electrochim. Acta*, **2010**, 55, 6332-6341.
- [133] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, 2195-2206.
- [134] K. Tasaki, S.J. Harris, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 11, 8076-8083.
- [135] Q. Zhang, J. Pan, P. Lu, Z. Liu, M.W. Verbrugge, B. W. Sheldon, Y.-T. Cheng, Y. Qi, X. Xiao, *Nano Lett.*, **2016**, 16, 2011-2016.
- [136] S.Q. Shi, P. Lu, Z.Y. Liu, Y. Qi, L.G. Hector, H. Li, S.J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15476-15487.
- [137] j. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilibria*, **2011**, 305, 121-126.
- [138] K. Schroder, J. Alvarado, T.A. Yersak, J. Li, N. Dudney, L.J. Webb, Y.S. Meng, K.J. Stevenson *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 5531-5542.
- [139] R. Jorn, R. Kumar, D.P. Abraham, G. Voth, *J. Phys. Chem.*, **2013**, 117, 3747-3761.
- [140] T. Jaumann, J. Balach, M. Klose, S. Osw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 24956-24967.
- [141] K. Xu, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 11503-11618.
- [142] L. Benitez, D. Cristancho, J.M. Seminario, J.M. Martinez de la Hoza, P.B. Balbuenaa, *Electrochimica Acta*, **2014**, 140, 250-257.
- [143] F. Shi, P.N. Ross, G.A. Somorjai, K. Komvopoulos, *J. Phys. Chem.*, **2017**, 121, 14476-14483.
- [144] F. Luo, G. Chu, X. Xia, B. Liu, J. Zheng, J. Li, H. Li, C. Gu, L. Chen, *Nanoscale*, **2015**, 17, 7651-7658.
- [145] G.M. Veith, M. Doucet, J.K. Baldwin, R.L. Sacci, T.M. Fears, Y. Wang, J. F. Browning, *J. Phys. Chem.*, **2015**, 119, 20339-20349.
- [146] J. Li, N.J. Dudney, J. Nanda, C. Liang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 10083-10088.
- [147] S.S. Zhang, *Journal of Power Sources*, **2006**, 162, 1379-1394.
- [148] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, V.P. Phan, L. Martina, H. Martinez, *Journal of Power Sources*, **2012**, 206, 245-252.
- [149] Y.-G. Ryu, S.S. Lee, S.K. Mah, D.J. Lee, *Journal of The Electrochemical Society*, **2008**, 155, 583-589.
- [150] S.-W. Song, S.-W. Baek, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2009**, 12, 23-27.
- [151] C.C. Nguyen, H. Choi, S.-W. Song, *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, 160, 906-914.
- [152] H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, A. Kawashima, *Journal of The Electrochemical Society*, **2011**, 158, 798-801.
- [153] M. Nie, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, *J. Phys. Chem.*, **2013**, 117, 13403-13412.
- [154] C. Zhu, K. Han, D. Geng, H. Ye, X. Meng, *Electrochimica Acta*, **2017**, 251, 710-728.
- [155] K. Gregorczyk, M. Knez, *Progress in Materials Science*, **2016**, 75, 1.



- [156] <https://materialsproject.org/>, December **2017**.
- [157] Y. Ko, C. Hwang, H.-K. Song, *J. of Power Sources*, **2016**, 315, 145-151.
- [158] F. Paloukis, C. Elmasides, F. Farmakis, P. Selinis, S. G. Neophytides, N. Georgoulas, *J. of Power Sources*, **2016**, 331, 285-292.
- [159] X.-W. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A.J. Appleby, F. E Little, D. L. Cocke, *Journal of Power Sources*, **2004**, 125, 206-213.
- [160] W. Haselrieder, B. Westphal, H. Bockholt, A. Diener, S. Höft a, A. Kwadea, *International Journal of Adhesion&Adhesives*, **2015**, 60, 1.
- [161] Mettler Toledo GmbH, Analytical, Dr. J. Schawe, Dr. R. Riesen, J. Widemann, Dr. M. Schubnell, U. Jörimann,: „DSC-Kurven interpretieren":  
[https://www.mt.com/dam/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/8/TA\\_UserCom11\\_0655823710252341\\_files/tausc11d.pdf](https://www.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/8/TA_UserCom11_0655823710252341_files/tausc11d.pdf)
- [162] <http://www.chemie.de/lexikon/Silicium.html>; [http://www.cumschmidt.de/s\\_leitf\\_el01.htm](http://www.cumschmidt.de/s_leitf_el01.htm)
- [163] S.D. Beattie, M.J. Loveridge, M.J. Lain, S. Ferrari, B.J. Polzin, R. Bhagat, R. Dashwood, *Journal of Power Sources*, **2016**, 302, 426-430.
- [164] I.A. Profatilova, C. Stock, A. Schmitz, S. Passerini, M. Winter, *Journal of Power Sources*, 2013, **222**, 140-149.
- [165] M. Wetjen, D. Pritzl, G. Hong, S. Solchenbach, H.A. Gasteiger, **2017**, 213.
- [166] Y. Okuno, K. Ushirogata, K. Sodeyama, Y. Tateyama, *Phys. Chem. Chem. Phy.*, **2016**, 18, 8643-8653.
- [167] P. Sundberg, M. K, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2014**, 5, 1104-1136.
- [168] J. Xia, R. Petibon, D. Xiong, L. Ma, J.R. Dahn, **2016**, 328, 124-135.
- [169] M. Ohtake, K. Takimoto, N. Nanbu, M. Takehara, M. Ue, Y. Sasaki,
- [170] D. Wang, J. Yang, J. Liu, X. Li, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun, *J. Mater Chem.*, **2014**, 2, 2306-2312.
- [171] A.C. Kozen, A.J. Pearse, C.-F. Lin, M. Noked, G.W. Rubloff, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 5324-5331.
- [172] Y.Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiss, A. Kronenberger, J. Obeld, S. J. Janek B.K. Mesyer, *Solid State Ionics*, **2015**, 282, 63-69.

**Linda-Susann Schramm**

0176-63466532

Jasperallee 79, 38102 Braunschweig

linda-susann.schramm@gmx.de



## LEBENS LAUF

### Persönliche Daten

Geburtsdatum:	24.02.1990
Geburtsort:	Celle
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Familienstand:	Ledig

### Schulbildung

2002 – 2009	Europaschule Humboldt-Gymnasium, Gifhorn, 2009 Abitur
2000 – 2002	Orientierungsstufe Erich Kästner-Schule, Gifhorn
1996 – 2000	Grundschule Freiherr-vom-Stein-Schule, Gifhorn

### Studium und beruflicher Werdegang

2017	Mitarbeiterin in der Volkswagen Konzernforschung (in der Antriebsforschung; Unterabteilung: Zell- chemie, Lithium-Ionen-Technologie)
2017	Teilnahme an der 67. Lindauer Nobelpreisträger-Ta- gung
2015 – voraussichtlicher Abschluss: 2018	Promotion an der Technischen Universität Carolo- Wilhelmina zu Braunschweig und in Kooperation mit der Volkswagen Konzernforschung
2012 – 2015	Masterstudium und Abschluss mit Auszeichnung in der Fachrichtung Chemie an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
2009 – 2012	Bachelorstudium der Fachrichtung Chemie an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braun- schweig

### Sonstiges

EDV-Kenntnisse:	fundierte Kenntnisse in Word Office, OriginLab, ZView®, ChemDraw
Sprachen:	Deutsch (Muttersprache), Englisch (sehr gut), Großes Latinum
Interessen:	Fitness, Kunst, soziale Kontakte und Familie